

Nanokonfigurierte Schichtsysteme mit definierter Freisetzungskinetik antibakterieller Substanzen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) der Fakultät für Maschinen-
bau und Schiffstechnik der Universität Rostock

vorgelegt von Stefan Nißen
geboren am 24.08.1988 in Eutin

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Detlef Behrend

Universität Rostock

Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Lehrstuhl für Werkstoffe für die Medizintechnik

Prof. Dr. rer. nat. habil. Marion Wienecke

Hochschule Wismar

Fakultät für Ingenieurwissenschaften

Institut für Oberflächen- und Dünnschichttechnik

Prof. Dr.-Ing. Hermann Seitz

Universität Rostock

Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Lehrstuhl für Mikrofluidik

Einreichung: 30.03.2018, Verteidigung: 06.12.2018

Kurzreferat

Die Bildung von Biofilmen auf medizinischen Metallimplantatoberflächen stellt seit Jahrzehnten ein ernstzunehmendes klinisches Problem dar. Die Folge ist ein Verlust an Primärstabilität verbunden mit einer septischen Lockerung des Implantates. Vor allem im Bereich der Medizintechnik gewinnt der Einsatz antibakterieller Schichtsysteme basierend auf dem oligodynamischen Effekt von Metallionen stetig an Bedeutung, da klassische Antibiotika aufgrund von Multiresistenzen zunehmend wirkungslos sind. Daher beschäftigt sich diese Dissertation mit der Deposition von nanokonfigurierten, antibakteriellen Schichtsystemen basierend auf kupferbeladenem amorphen Kohlenstoff (a-C:H:Cu) auf Substraten aus Ti6Al4V. Diese Schichtsysteme wurden in einer Kombination aus unterschiedlichen Vakuumbeschichtungsverfahren (PVD, PECVD) in einer Prozesskette hergestellt. Ein Fokus lag auf der Untersuchung der Einflüsse der Prozessparameter auf die Haftfestigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Schichten. Diese werden maßgeblich durch die Cu-Stoffmengenanteil (X_{Cu}) und eine Substratbiasspannung bestimmt. Mit der entwickelten Prozesskette ist es möglich, haftfeste a-C:H:Cu-Schichten mit homogen verteilten Cu-Nanopartikeln und unterschiedlichem $X_{Cu} = (4 \dots 97) \%$ herzustellen. Durch eine in situ Analyse des Emissionsspektrums des Prozessplasmas (OES) im PVD/PECVD-Hybridprozess konnte X_{Cu} über den Schichtquerschnitt durch eine gezielte Prozessführung definiert eingestellt und die Haftfestigkeit der a-C:H:Cu-Schichten erheblich erhöht werden. Die Freisetzung von Cu-Ionen aus diesen Schichten wurde mittels anodischer Inversvoltammetrie in Serumsimulanz bestimmt. Sie kann durch X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten und der Dicke einer darauf abgeschiedenen a-C:H-Diffusionsbarriereschicht kontrolliert werden.

Abstract

The formation of biofilms on medical metal implant surfaces has been a serious clinical problem for decades. The result is a loss of primary stability associated with septic loosening of the implant. Particularly in the field of medical technology, the use of antibacterial coating systems based on the oligodynamic effect of metal ions is steadily gaining in importance, as classical antibiotics are increasingly ineffective due to the formation of multi-drug resistant germs. This dissertation deals with the deposition of nanoconfigured, antibacterial layer systems based on copper-loaded amorphous carbon (a-C:H:Cu) on Ti6Al4V substrates. These coating systems were deposited in a combination of different vacuum coating processes (PVD, PECVD) in a process chain. One focus of the investigation was the influence of the process parameters on the adhesion and the mechanical properties of the layers. These are mainly determined by the Cu mole fraction (X_{Cu}) and a substrate bias voltage. With the developed process chain, it is possible to produce adherent a-C:H:Cu layers with homogeneously distributed Cu nanoparticles and different $X_{Cu} = (4 \dots 97)\%$. In situ analysis of the emission spectrum of the process plasma (OES) in the PVD/PECVD hybrid process gave deeper insight in how the copper is deposited into the a-C:H:Cu layers. A chemical gradient copper deposition across the a-C:H:Cu layer cross-section by means of a guided process control considerably increased the adhesion of the a-C:H:Cu layers. The release of Cu ions from these layers was determined by means of anodic stripping voltammetry in a serum simulant. It can be controlled by X_{Cu} in the a-C:H:Cu layers and the thickness of an a-C:H diffusion barrier layer deposited thereon.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungs-, Einheiten- und Symbolverzeichnis.....	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Aufgabenstellung.....	3
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik.....	4
2.1 Mikroschrauben für kieferorthopädische Applikationen.....	4
2.1.1 Mechanische Beanspruchungsarten von Mikroschrauben.....	5
2.1.2 Versagensursachen und -häufigkeit von Mikroschrauben.....	6
2.2 Biofunktionalität und -kompatibilität von Implantatoberflächen.....	7
2.3 Oligodynamische Wirkungsweise von Kupfer.....	9
2.4 PVD/CVD-Deposition von antibakteriellen Schichten auf Biomaterialien.....	12
2.4.1 Metallsubstrate.....	14
2.4.2 Keramiksubstrate.....	27
2.4.3 Polymersubstrate.....	28
2.4.4 Komposit- und Verbundwerkstoffsubstrate.....	32
2.4.5 Patentrecherche.....	33
2.5 Deposition und Eigenschaften von a-C:H:Me-Schichten.....	34
2.5.1 Strukturmodell von a-C:H.....	34
2.5.2 Depositionstheorie und -verfahren.....	35
2.5.3 Modifikation von a-C:H durch den Zusatz von Metallen.....	40
2.5.4 Kathodenzerstäubung.....	41
2.6 Diffusionsmechanismen.....	46
2.6.1 Fick'sche Gesetze.....	46
2.6.2 Freisetzungskinetik antibakterieller Substanzen aus DLC.....	47
3 Verfahren und analytische Methoden.....	49
3.1 Schichtdeposition und Substrate.....	49
3.2 Prozesscharakterisierung.....	50
3.2.1 Quadrupol-Massenspektrometrie.....	50
3.2.2 Optische Emissionsspektroskopie.....	52

3.3	Schichtcharakterisierung.....	53
3.3.1	Strukturaufklärung und chemische Analyse.....	53
3.3.2	Mechanische Charakterisierung.....	58
3.3.3	Messung der Freisetzungskinetik der Cu-Ionen.....	64
3.3.4	Messung des Oberflächenkontaktwinkels.....	67
4	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse.....	69
4.1	Haftschichtsystem mit a-C:H-Diffusionsbarriere.....	69
4.1.1	X_{Ti} und chemische Zusammensetzung der Ti_xC_y -Haftschichten.....	70
4.1.2	Härte und Strukturmodul.....	72
4.1.3	Haftfestigkeit.....	73
4.1.4	Optimierung des Haftschichtsystems.....	77
4.2	a-C:H:Cu-Schicht.....	84
4.2.1	X_{Cu} und chemische Zusammensetzung der a-C:H:Cu-Schichten.....	84
4.2.2	Schichtmorphologie.....	89
4.2.3	Mikrohärte und Strukturmodul.....	92
4.2.4	Spektrale Plasmaanalyse.....	94
4.2.5	Haftfestigkeit.....	100
4.2.6	Oberflächeneigenschaften.....	109
4.2.7	Freisetzungskinetik von Cu-Ionen.....	111
5	Diskussion der Ergebnisse.....	118
5.1	Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti-Haftschichtsystem.....	118
5.2	a-C:H:Cu-Schichten.....	120
5.2.1	X_{Cu} und chemische Zusammensetzung.....	120
5.2.2	Schichtmorphologie.....	121
5.2.3	Mechanische Eigenschaften.....	122
5.2.4	Spektrale Plasmaanalyse.....	126
5.2.5	Haftfestigkeit.....	128
5.2.6	Oberflächeneigenschaften.....	129
5.2.7	Freisetzungskinetik von Cu-Ionen.....	132
5.3	Sterilisation des entwickelten Schichtsystems.....	138
6	Zusammenfassung.....	140
	Literaturverzeichnis.....	XIII

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Schematische Darstellung möglicher Schichtstrukturen.....	3
Abb. 2.1: Exemplarische Geometrie einer Mikroschraube.....	4
Abb. 2.2: Dreiphasendiagramm von a-C:H.....	35
Abb. 2.3: Schichtwachstumsprozesse von a-C:H.....	39
Abb. 2.4: Schematischer Aufbau eines planaren, balancierten Magnetrons.....	45
Abb. 2.5: Schematische Darstellung des erforderlichen zeitlichen Verlaufs der Cu-Freisetzung.	48
Abb. 3.1: REM-Aufnahme einer Berkovich-Spitze und ihre Geometrie.....	59
Abb. 3.2: Typische Kraft-Eindring-Kurve.....	59
Abb. 3.3: Berkovich-Spitze mit Kratzrichtung „Kante voraus“.....	63
Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Magnetron-RF-PECVD Prozesses (a-C:H).....	70
Abb. 4.2: X_{Ti} der Ti_xC_y -Schichten in Abhängigkeit von DC-Leistungsdichte und C_2H_2 -Partialdruck.....	71
Abb. 4.3: Mikrohärtte und Strukturmodul der Ti/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsysteme.....	72
Abb. 4.4: Kratzschäden an einer a-C:H-Schicht mit Ti-Haftschrift und Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift.....	74
Abb. 4.5: Schichtschaden am Rand einer Kratzfurche des Ti/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems (a) und Kratzfurche des Ti/a-C:H:Ti-Schicht mit Spannungsrissen (b).....	74
Abb. 4.6: Kritische Last in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter bei der Ti_xC_y -Deposition.....	75
Abb. 4.7: Chemisch gradiertter Verlauf von X_{Ti} und X_C über den Querschnitt der Schichttiefe....	78
Abb. 4.8: Verlauf von Mikrohärtte und Strukturmodul über die Eindringtiefe, optimierte Haftschrift.....	78
Abb. 4.9: Querschnitt des Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems.....	79
Abb. 4.10: Kratzfurchen auf dem Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem.....	80
Abb. 4.11: FIB-Schnitt durch Kratzfurche auf dem Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem.....	80
Abb. 4.12: REM-Aufnahmen der gebogenen Proben mit unterschiedlichem Biegeradius.....	81
Abb. 4.13: FIB-Schnitt zeigt Rissinitiierung (a-C:H).....	82
Abb. 4.14: Randfaserdehnung und Segmentbreite des Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems.....	82
Abb. 4.15: Röntgendiffraktogramm des Ti6Al4V-Substrates und Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems mit Angabe der Miller'schen Indizes.....	83
Abb. 4.16: Schematische Darstellung des Magnetron-RF-PVD/PECVD-Prozesses (a-C:H:Cu).	84
Abb. 4.17: X_{Cu} und Mikrohärtte der Ti/ Ti_xC_y /a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsysteme.....	85

Abb. 4.18: Vergleich von X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten in Abhängigkeit der Erosionsgrabentiefe.....	86
Abb. 4.19: Vergleich von X_{Cu} , X_C und X_O in den a-C:H:Cu-Schichten.....	87
Abb. 4.20: Massenspektrum der Restgasanalyse.....	88
Abb. 4.21: Abhängigkeit von X_{Ar} und X_O in den a-C:H:Cu-Schichten von X_{Cu}	89
Abb. 4.22: RTEM-HF-Aufnahmen einer ungefüllten a-C:H-Schicht sowie a-C:H:Cu-Schichten mit unterschiedlichem X_{Cu}	90
Abb. 4.23: Schichtmorphologie einer a-C:H:Cu-Schicht aus Cu-Nanostäben.....	91
Abb. 4.24: Röntgendiffraktogramme zweier a-C:H:Cu-Schichten.....	91
Abb. 4.25: Mikrohärte über die Eindringtiefe von Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystemen.....	93
Abb. 4.26: Mikrohärte und Strukturmodul der a-C:H:Cu-Schichten in Abhängigkeit von X_{Cu} und Substratbiasspannung.....	93
Abb. 4.27: Exemplarisches Linienspektrum des Prozessplasmas im Bereich von 180 ... 820 nm	95
Abb. 4.28: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu ⁺ -Emissionslinie während des Depositionsprozesses ohne Vorkonditionierung des Cu-Targets.....	97
Abb. 4.29: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu ⁺ -Emissionslinie während des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses mit Vorkonditionierung des Cu-Targets.....	99
Abb. 4.30: Exemplarischer Kratzschaden an einer a-C:H:Cu-Schicht.....	100
Abb. 4.31: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu ⁺ -Emissionslinie in Prozessverfahren 1.....	101
Abb. 4.32: Kratzfurchen auf der Probe a-C:H:Cu _{1A} und Schichtmorphologie im Querschnitt...102	
Abb. 4.33: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu _{1B} und Schichtmorphologie im Querschnitt...102	
Abb. 4.34: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu _{1C} und Schichtmorphologie im Querschnitt...103	
Abb. 4.35: Verlauf der Intensität der Cu ⁺ -Emissionslinie in Prozessverfahren 2.....	104
Abb. 4.36: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu _{2A} und Schichtmorphologie im Querschnitt. 104	
Abb. 4.37: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu _{2B} und Schichtmorphologie im Querschnitt...105	
Abb. 4.38: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu _{2C} und FIB-Schnitt an Bruchstelle.....	105
Abb. 4.39: Vergleich der Eindringtiefe der Berkovich-Spitze bei a-C:H:Cu-Schichten mit und ohne Substratbiasspannung sowie Verlauf der Normalkraft über die Kratzdistanz.....	106
Abb. 4.40: FIB-Schnitt zeigt Rissinitiierung (a-C:H:Cu-Schicht).....	107
Abb. 4.41: Randfaserdehnung und Segmentbreite des Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystems.....	108
Abb. 4.42: Exemplarisches AFM-Bild des Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystems	109

Abb. 4.43: Kontaktwinkel von Ringer-Lsg. auf poliertem Ti6Al4V-Substrat sowie a-C:H- und a-C:H:Cu-Schichten.....	110
Abb. 4.44: Vergleich der Kontaktwinkel von Ringer-Lsg. auf a-C:H:Cu-Schichten abgeschieden mit und ohne Substratbiasspannung.....	111
Abb. 4.45: REM-Aufnahmen der Kupferchlorid- und -hydroxidkristalle auf einer a-C:H:Cu-Schicht nach Immersion in Ringer-Lösung.....	112
Abb. 4.46: Cu-Freisetzung einer Cu-Schicht in Ringer-Lsg. über 24 h und 14 d.....	113
Abb. 4.47: Cu-Freisetzung einer Cu-Schicht sowie a-C:H:Cu-Schichten mit $X_{Cu} = 63 \%$ sowie $X_{Cu} = 16 \%$ in Ringer-Lsg. über 24 h bei stdl. Mediumwechsel.....	114
Abb. 4.48: Cu-Freisetzung der Probe a-C:H:Cu _{0,9B1} mit Barrierschicht in Ringer-Lsg. über 24 h	115
Abb. 4.49: Cu-Freisetzung der Probe a-C:H:Cu _{0,9B2} mit Barrierschicht in Ringer-Lsg. über 14 d	116
Abb. 4.50: Cu-Freisetzung der Probe a-C:H:Cu _{0,63B} mit Barrierschicht in Ringer-Lsg. über 14 d	117
Abb. 5.1: Vergleich der Kraft-Eindring-Kurven von Ti6Al4V, a-C:H und a-C:H:Cu.....	123
Abb. 5.2: Verlauf der Intensität der Cu ⁺ -Emissionslinie zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses.....	127
Abb. 5.3: Abhängigkeit der RF-Biasspannung und der Intensität von OES(Cu I)- und MS(28 AMU)-Signal vom C ₂ H ₂ -Partialdruck.....	127
Abb. 5.4: Freigesetzte Cu-Konzentration (kumulativ) unterschiedlicher Cu-Kompositschichten	137
Abb. 5.5: Flächenbezogene und volumenbereinigte Cu-Konzentration (kumulativ) unterschiedlicher Cu-Kompositschichten nach 24 h bzw. 14 d.....	137

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Maximaler Massenanteil verschiedener Elemente in 316L (ASTM F138, F139).....	14
Tab. 2: Chemische Zusammensetzung der 4 Güteklassen von reinem Ti (ASTM F67).....	15
Tab. 3: Chemische Zusammensetzung der Schichten aus der Arbeit von Chang et al.....	20
Tab. 4: Im Reaktionsgas enthaltene Ionen und neutrale Spezies sowie Radikale.....	36
Tab. 5: Haftkoeffizient S_c ausgewählter Kohlenwasserstoffspezies.....	37
Tab. 6: Häufigste Erzeugungs- und Verlustprozesse in Niederdruckplasmen.....	42
Tab. 7: Parameter der ASV.....	66
Tab. 8: Prozessparameter zur Deposition eines chemisch gradierten Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems.....	77
Tab. 9: Zuordnung der gemessenen Spektrallinien zur jeweiligen Ionenspezies.....	95
Tab. 10: X _{Cu} und mechanische Eigenschaften der Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtssysteme abgeschieden mit Prozessverfahren 1.....	101
Tab. 11: X _{Cu} und mechanische Eigenschaften der Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtssysteme abgeschieden mit Prozessverfahren 2.....	103
Tab. 12: Proben für Biegeversuche.....	107
Tab. 13: Ermittelte Rauheiten des Substrates und der Schichtsysteme.....	109
Tab. 14: Statistische Auswertung der Depositionsversuche aus Abb. 5.2.....	127

Abkürzungs-, Einheiten- und Symbolverzeichnis

<i>Abkürzung</i>	<i>Bedeutung</i>
Abb.	Abbildung
AFM	atomic force microscope; <i>Rasterkraftmikroskop</i>
AISI	American Iron and Steel Institute; <i>amerikanischer Fachverband der Stahlindustrie</i>
ASTM	ursprünglich: American Society for Testing and Materials; <i>internationale Standardisierungsorganisation</i>
ATP	Adenosintriphosphat
BisGMA	Bisphenolglycidylmethacrylat
BSE	backscattered electrons; <i>Rückstreuelektronen</i>
bzw.	beziehungsweise
CF	Kohlenstofffaser
CI	confidence interval; <i>Konfidenzintervall</i>
CMC	Ceramic Matrix Composites
CSM	continuous stiffness measurement; <i>kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit</i>
CVD	chemical vapour deposition; <i>chemische Gasphasenabscheidung</i>
DC	direct current; <i>Gleichspannung</i>
d. h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DLC	diamond-like carbon; <i>diamantähnlicher Kohlenstoff</i>
DLI-CVD	direct liquid injection chemical vapour deposition;
DMEM	DULBECCOS Modified Eagles Medium
DNS	Desoxyribonukleinsäure
ECR	electron cyclotron resonance; <i>Elektron-Zyklotronresonanz</i>
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy; <i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>
<i>et al.</i>	et alii; <i>und andere</i>
FCN	fully constrained network; <i>vollständig eingeschränktes Netzwerk</i>
FIB	focused ion beam; <i>Ionenfeinstrahlanlage</i>
GDOES	glow discharge optical emission spectroscopy; <i>Glimmentladungsspektroskopie</i>
GI-XRD	grazing incidence X-ray diffraction; <i>Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall</i>
HCA	hydroxy-carbonate apatite; <i>Hydroxycarbonat-Apatit</i>
hdP	hexagonal-dichteste Kugelpackung
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HF	Hochfrequenz
HiPIMS	high power impulse magnetron sputtering; <i>Hochleistungsimpulsmagnetronspattern</i>
HV	Härte nach Vickers
IPC	internationale Patentklassifikation
ISO	Internationale Organisation für Normung
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
Lsg.	Lösung
LVAD	left ventricular assist device; <i>linksventrikuläres Herzunterstützungssystem</i>
max.	maximal
Me	Metall
MFE	mercury film electrode; <i>Quecksilberfilm-Elektrode</i>
mind.	mindestens

Mio.	Millionen
MRSA	Methicillin-resistente <i>Staphylococcus Aureus</i>
MS	Magnetronspattern
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
norm.	normiert
OES	optische Emissionsspektroskopie
PBS	phosphate buffered saline; <i>phosphatgepufferte Salzlösung</i>
PE	Polyethylen
PECVD	plasma-enhanced chemical vapour deposition; <i>plasmaunterstützte chemische Gasphasendeposition</i>
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PIII	Plasma-Immersionen-Ionenimplantation
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	physical vapour deposition; <i>physikalische Gasphasendeposition</i>
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz (13.56 MHz)
RNS	Ribonukleinsäure
rpm	rounds per minute; <i>Umdrehungen pro Minute</i>
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
RVAD	right ventricular assist device; <i>rechtsventrikuläres Herzunterstützungssystem</i>
stdl.	stündlich
Tab.	Tabelle
TAH	Thrombozytenaggregationshemmer
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
tgl.	täglich
UHMW-PE	ultra-high-molecular-weight polyethylene; <i>Polyethylen mit ultrahoher molarer Masse</i>
u. v. m.	und vieles mehr
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WHO	World Health Organisation; <i>Weltgesundheitsorganisation</i>
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy; <i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie</i>
z. B.	zum Beispiel

<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
-----------------------	-------------------------

A	Ampere
cm	Zentimeter [10^{-2} m]
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GB	Gigabyte [10^9 B]
GPa	Gigapascal [10^9 Pa]
h	Stunde
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt [10^3 eV]
kgf	Kilopond
kV	Kilovolt [10^3 V]
kW	Kilowatt [10^3 W]
L	Liter
m	Meter
mA	Milliampere [10^{-3} A]
MHz	Megahertz [10^6 Hz]
min	Minute

mL	Milliliter [10^{-3} L]
mm	Millimeter [10^{-3} m]
mmol	Millimol [10^{-3} mol]
mPa	Millipascal [10^{-3} Pa]
mV	Millivolt [10^{-3} V]
N	Newton
mN	Millinewton [10^{-3} N]
nm	Nanometer [10^{-9} m]
Pa	Pascal
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
s	Sekunde
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
V	Volt
W	Watt
µg	Mikrogramm [10^{-6} g]
µL	Mikroliter [10^{-6} L]
µm	Mikrometer [10^{-6} m]
µM	Mikromolar [10^{-6} mol L ⁻¹]
µmol	Mikromol [10^{-6} mol]
Ω	Ohm
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>
----------------------	-------------------------

Ag	Silber
Al	Aluminium
Ar	Argon
Au	Gold
B	Bor
Bi	Bismut
c(i)	Konzentration der Komponente i
c_R	freigesetzte Stoffmengenkonzentration
C	Kohlenstoff
C₂H₂	Ethin
C₂H₄	Ethen
Cl	Chlor
Co	Kobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
d	Dicke
E	elektrische Feldstärke
E_{St}	Strukturmodul
F	Fluor
f	Frequenz
Fe	Eisen
H_{ind}	Härte
H/H₂	elementarer/molekularer Wasserstoff
H₂O₂	Wasserstoffperoxid
Hg	Quecksilber
I	elektrischer Strom
k_B	BOLTZMANN-Konstante
Lc	kritische Last

Mg	Magnesium
Mo	Molybdän
N/N₂	elementarer/molekularer Stickstoff
Nb	Niob
NH₃	Ammoniak
Ni	Nickel
n_i	Stoffmenge der Komponente i
n_{i,R}	freigesetzte Stoffmenge der Komponente i
NO	Stickstoffmonoxid
NO₂	Stickstoffdioxid
O/O₂	elementarer/molekularer Sauerstoff
Os	Osmium
P	Phosphor
P_i	Leistung mit Index i
p(i)	Partialdruck der Komponente i
p_A	Prozessdruck
p_B	Basisdruck
Pd	Palladium
pK_a	Säurekonstante
Q	Volumenstrom
r	Radius
R_z	gemittelte Rautiefe
R_a	mittlere Rauheit
R_q	quadratische Rauheit
S	Schwefel
S_c	Haftkoeffizient
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid
Si₃N₄	Siliziumnitrid
Sn	Zinn
T	Temperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_S	Siedetemperatur
t	Zeit
Ti	Titan
U	Elektrisches Potential
V	Vanadium
w_i	Massenanteil der Komponente i
X_i	Stoffmengenanteil der Komponente i
Y	Yttrium
Zn	Zink
Zr	Zirkonium
ε_B	Randfaserdehnung
ρ_i	Dichte der Komponente i
φ	Kontaktwinkel
ψ	Leistungsdichte
Ø	Durchmesser
Θ	Einfallswinkel des Röntgenstrahls

1 Einleitung

Die Bildung von Bakterienkolonien und Biofilmen auf medizinischen Metallimplantatoberflächen stellt seit Jahrzehnten ein ernstzunehmendes klinisches Problem dar. Bakterien besitzen eine hohe Anpassungsfähigkeit, weshalb ihre Kolonisierung auf Oberflächen von Biomaterialien eine Hauptursache für postoperative Komplikationen ist. Sie führt zur Ausbildung einer Periimplantitis, in deren Folge eine Implantatrevision und Reoperation notwendig wird. Der übermäßige Einsatz von Antibiotika, z. B. in sogenannten Drug-eluting Systemen, hat zur Entwicklung multiresistenter Keime durch Mutation oder DNS-Transfer geführt. Dies birgt zusätzliche Gefahren für das Leben und die Gesundheit von Patienten und verlängert den Krankenhausaufenthalt unnötig. Darüber hinaus gibt es wirtschaftliche Gründe, die mit aseptischen chirurgischen Eingriffen und medizinischen Implantaten verbundenen Probleme zu lösen.

Neue Beschichtungssysteme bilden seit Jahrzehnten die Grundlage innovativer Entwicklungen und ermöglichen die Herstellung von Produkten mit verbesserten technischen Eigenschaften. Vor allem im Bereich der Medizintechnik gewinnt der Einsatz dünner Schichtsysteme stetig an Bedeutung, da hier in besonderem Maße auf die Verträglichkeit und Qualität der eingesetzten Werkstoffe für chirurgische Instrumente und Implantate geachtet werden muss. Die unterschiedlichen Anforderungen an den Implantatwerkstoff sind dabei so differenziert, dass sie nicht mit einem homogenen Vollmaterial erfüllt werden können. Dies führt zum Einsatz von Materialkombinationen in sogenannten Verbundwerkstoffen, zu denen auch beschichtete Materialien gehören. Die eingesetzten Materialien müssen beispielsweise mechanisch belastbar, abriebfest, chemisch inert sowie biokompatibel – d. h. keine inflammatorische Wirkung oder allergischen Reaktionen auslösend – sein. Ein Beschichtungswerkstoff, der diese Anforderungen erfüllt, ist unter anderem diamantähnlicher amorpher Kohlenstoff (DLC).

DLC ist ein amorphes Kohlenstoffallotrop bestehend aus Clustern von sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und enthält unterschiedliche Anteile an Wasserstoff ($X_H = 0 \dots 50 \%$) ^[1,2]. Eine Einteilung von DLC erfolgt nach VDI-Richtlinie 2840 abhängig von X_H und aufgrund der hauptsächlich vorkommenden C-C-Bindungsart in:

ta-C : tetraedrisch koordinierte (sp^3), wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten

a-C : wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten

a-C:H : wasserstoffbeladene amorphe Kohlenstoffschichten

Abhängig davon, ob DLC mehr graphitähnlich (GLC) oder diamantähnlich (DLC) ist oder nur einem Verbundmaterial mit weniger dichter Atomstruktur entspricht, zeigt amorpher Kohlenstoff verschiedene nützliche mechanische oder medizinische Eigenschaften. Die Härte kann von $< 10 \text{ GPa}$ (GLC) bis $> 10 \text{ GPa}$ (DLC) und sogar bis zu 70 GPa bei ta-C reichen. Durch die geziel-

te Optimierung dieser Eigenschaften können DLC-Beschichtungen eine zunehmende Anwendung in der Industrie erreichen ^[3]. Durch ihren sehr niedrigen Reibungskoeffizienten bei gleichzeitig hoher Mikrohärtigkeit eignen sie sich besonders für den Einsatz in tribologischen Systemen. Im Bereich der Medizintechnik werden sie unter anderem als Diffusionsbarrieren gegen das Ausdiffundieren von zytotoxischen Metallionen, wie Nickel, aus metallischen Implantatwerkstoffen eingesetzt. Auf diese Weise werden eventuelle zytotoxische bzw. allergische Reaktionen auf den Körper vermieden. Neben einer hohen Härte und Abriebfestigkeit verfügen DLC-Schichten je nach Zusammensetzung auch über eine hohe Elastizität. Die Oberfläche temporärer Implantate kann zur Erhöhung der Biokompatibilität mit einer DLC-Schicht versehen werden, die das Einwachsen und die Adhäsion von Gewebe verhindert und so die spätere Entfernung des Implantates erleichtert und Komplikationen vorbeugt. Bisher stellt eine ausreichende Haftfestigkeit von DLC auf Metallsubstraten jedoch eine wesentliche Herausforderung dar, was ihren industriellen Einsatzbereich einschränkt.

Durch Modifikation der a-C:H-Schichten durch den Zusatz verschiedener Elemente, wie Si, W, V, O, N, F, Co, Mo und B (modifizierte a-C:H:X-Schichten), kann die ohnehin große Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten von amorphen Kohlenstoffschichten erweitert werden ^[4,5]. Um die Haftfestigkeit von a-C:H-Schichten zu erhöhen, werden Metalle wie Ti, Ag oder Cu sogenannten a-C:H:Me-Schichten zugesetzt, da diese die beim Schichtwachstum entstehenden intrinsischen Druckspannungen reduzieren. Ti, Ag und Cu sind außerdem dafür bekannt, antibakteriell zu wirken. Nach Hauert *et al.* liegt Ag dabei als Nanopartikel in einer DLC-Matrix vor. Durch die Abgabe von Ag-Ionen entsteht eine antibakterielle Wirkung der Beschichtung, die jedoch erheblich die Bioverträglichkeit der Oberfläche verringert: ab einem Ag-Stoffmengenanteil von $X_{Ag} = 16 \%$ kommt es zu einer zytotoxischen Wirkung ^[6]. Es ist allgemein bekannt, dass Ag-Ionen schon bei geringen Konzentrationen zytotoxisch wirken, wohingegen Cu-Ionen die Vitalität körpereigener Zellen auch in höheren Konzentrationen nur schwach mindern. Dies liegt unter anderem daran, dass Cu als essenzielles Spurenelement in geringen Konzentrationen in lebenden Zellen vorkommt. Bei Ag-Ionen besteht daher ein Zielkonflikt zwischen der antibakteriellen Wirksamkeit und der Bioverträglichkeit. Nach Heidenau *et al.* bieten Ti- und Cu-beladene Schichten einen guten Kompromiss aus hoher antibakterieller Wirkung und gleichzeitig geringer Zytotoxizität ^[7]. Die detaillierten antibakteriellen Mechanismen sind noch unbekannt und unterscheiden sich für verschiedene Mikroorganismen ^[8-13], insbesondere zwischen gram-positiven und gram-negativen Organismen ^[14-16]. Diese oligodynamische Wirkung von Metallen erfährt vermehrt Beachtung durch die aufgrund des häufigen Einsatzes von Antibiotika ständig steigende Gefahr durch multi-resistente Keime. Damit ergibt sich ein potentes Anwendungsfeld von modifizierten, kupfer-beladenen (Cu-beladenen) DLC-Schichten (a-C:H:Cu) auf medizinischen Implantaten.

1.1 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Deposition metallbeladener amorpher Kohlenstoffschichten (a-C:H:Cu) mittels plasmaunterstützter Vakuumbeschichtungsverfahren (PVD, PECVD). Das Ziel ist es, ein Prozessfenster für die verlässliche Deposition von haftfesten a-C:H:Cu-Schichten mit definiertem Cu-Stoffmengenanteil (X_{Cu}) zu ermitteln und wiederholbare Zusammenhänge zwischen Depositionsparametern und relevanten Schichteigenschaften abzuleiten. Die Schichtsysteme sind für die Applikation auf Mikroschrauben für kieferorthopädische Verankerungsaufgaben aus Ti6Al4V gedacht. Durch die antibakterielle Beschichtung soll das Entstehen einer exponierten Keimpforte und damit eine Entzündung des periimplantären Gewebebereichs verhindert werden. Das nanokonfigurierte Schichtsystem umfasst dabei eine Haftschrift, eine Diffusionsbarriere aus a-C:H, eine a-C:H:Cu-Schicht und eine a-C:H-Barrierschicht, um die Freisetzungskinetik der antibakteriellen Substanz gezielt kontrollieren zu können (siehe Abb. 1.1).

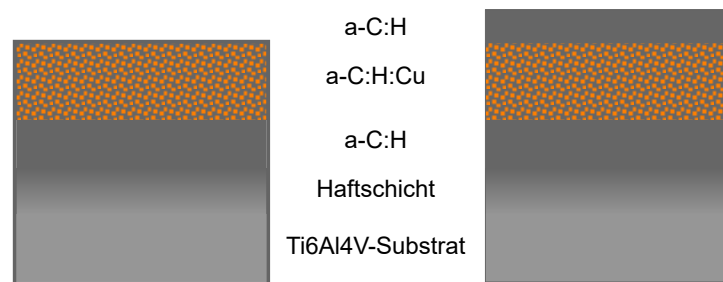


Abb. 1.1: Schematische Darstellung möglicher Schichtstrukturen aus a-C:H:Cu und a-C:H ohne (links) und mit zusätzlicher a-C:H-Diffusionsbarrierschicht (rechts)

Bei Beschichtungsmaterialien sind wie bei allen Werkstoffen deren mechanische Eigenschaften von besonderem Interesse. DLC zeigt allgemein eine geringe Haftfestigkeit auf Metallsubstraten und sofern hohe Anteile an nicht karbidbildenden Metallen (Cu, Ag) zugesetzt werden, wird diese weiter verringert ^[17]. Daher soll ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf der Charakterisierung und Optimierung der Haftfestigkeit des Schichtsystems liegen. Die Biokompatibilität und Bildung von Biofilmen sowie Plaque wird nicht zuletzt durch die Oberflächeneigenschaften eines Implantates bestimmt. Deshalb ist ein weiteres Ziel die Bestimmung der Oberflächentopographie und Benetzbarkeit der Schichtoberflächen. Viele Schichteigenschaften sind eine direkte Folge der Schichtmorphologie, weshalb diese mittels RTEM untersucht werden soll. Den Abschluss bilden Messungen zur Bestimmung der Freisetzungskinetik von Cu-Ionen aus den a-C:H:Cu-Schichten in RINGER-Lösung. Dies umfasst auch die Untersuchung von Möglichkeiten zu deren Kontrolle.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Mikroschrauben für kieferorthopädische Applikationen

Um Verankerungsaufgaben in der kieferorthopädischen Behandlung von Patienten besser lösen zu können, werden seit Ende der 1990er Mikroschrauben (siehe Abb. 2.1), Minischrauben oder Miniimplantate als direkte oder indirekte Verankerungspunkte eingesetzt ^[18–22]. Durch Aufnahme von Druck- oder Zugfedern werden Mikroschrauben zur aktiven Bewegung von Einzelzähnen oder Zahngruppen genutzt. Die ca. 10 mm langen Mikroschrauben mit Durchmessern von (1.2 ... 2.3) mm werden hierzu unter Lokalanästhesie in den Alveolarfortsatzknochen oder den Gaumen gedreht. Durch die so entstandene Verbindung kann eine Zahnbewegung gezielt und ohne die ansonsten üblichen Nebenbewegungen anderer Zähne (Actio = Reactio) initiiert werden. Klinische Anwendungsgebiete von Mikroschrauben sind unter anderem ^[23]:

- Verankerung, Mesialisierung oder Distalisierung von Molaren und Prämolaren
- Verankerung von Frontzähnen bei Aplasie oder Mesialbewegungen von Seitenzahnsegmenten
- In- sowie Extrusion von Eck- und Frontzähnen
- Aufrichtung gekippter Molaren
- Gaumennahterweiterung und Zahnbogenkoordination
- Zahnbewegung in unilateraler und transversaler Richtung
- intermaxilläre Stabilisierung nach Operation einer Dysgnathie

Aus diesen Anwendungsgebieten und den individuellen Anforderungen der skelettalen Verankerung ergeben sich folgende Gestaltungsmerkmale der Mikroschrauben:

- Kopf mit Kreuzslot für Verankerungsaufgaben
- Kugelkopf mit Öse zur Mesialisierung oder Distalisierung von Einzelzähnen oder Zahngruppen
- transgingivaler Anteil mit einer Höhe von ca. (2 ... 3) mm und konischer Grundform (zur dichten und entzündungsfreien Anlagerung der Gingiva)
- zylindrischer Schaft übergehend in ein zylindrisches oder konisches Gewinde (selbstschneidend/-bohend) mit einer Steigung von ca. (0.7 ... 0.9) mm

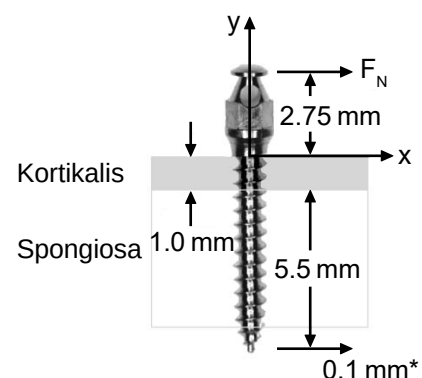


Abb. 2.1: Exemplarische Geometrie einer Mikroschraube

Als Werkstoffe kommen CrCoMo-Legierungen, Reintitan (Grade 4) und Titanlegierungen (Ti6Al4V) zum Einsatz, auf deren Eigenschaften im Abschnitt 2.4.1 detailliert eingegangen wird. Die Mikrostrukturen von Implantatoberflächen weisen geringe ((0.5 ... 1) μm), mittlere

((1 ... 2) μm) oder große ($> 2 \mu\text{m}$) Rauheiten auf und werden durch subtraktive Verfahren, wie Sandstrahlen, Säureätzen oder Laserstrukturierung, hergestellt ^[24]. Ein wesentlicher Grund für einen frühzeitigen Implantatverlust ist eine Entzündung des periimplantären Gewebes ^[25–30] infolge der Bildung eines Biofilms auf der Implantatoberfläche ^[30–32]. Bei einer fortgeschrittenen Periimplantitis kann es zur Osteolyse und je nach Ausmaß zur septischen Lockerung des Implantates kommen, einhergehend mit erheblichen Schmerzen und der Folge einer notwendigen Korrekturoperation ^[33]. Der Ansatz dieser Arbeit zur Vermeidung der Problematik ist die Deposition eines geeigneten antibakteriellen Schichtsystems auf den Mikroschrauben.

Hinsichtlich des Depositionsprozesses ergeben sich folgende zu lösende Herausforderungen:

1. ausreichende Schichthärte und -adhäsion
2. zweckmäßig einstellbarer Cu-Stoffmengenanteil in der a-C:H:Cu-Schicht
3. kontrollierte Freisetzungskinetik der Cu-Ionen
4. homogene Beschichtung auch bei komplexer Substratgeometrie

2.1.1 Mechanische Beanspruchungsarten von Mikroschrauben

In diesem Abschnitt soll kurz auf die verschiedenen Arten der möglichen Beanspruchung von Mikroschrauben als Implantat eingegangen werden. Entsprechend der Beanspruchungsarten sind die Oberflächeneigenschaften auszuwählen.

Die im späteren Einsatz des Implantates auftretenden mechanischen Beanspruchungen bestimmen in besonderem Maße dessen Geometrie und die Werkstoffauswahl. Dabei haben die mechanischen Beanspruchungen ihre unmittelbare Ursache in den am Implantat wirkenden Kräften. Die mechanischen Beanspruchungen können folgender Art sein:

Zug – Druck – Knickung – Biegung – Scherung – Torsion – Flächenpressung

und treten häufig gemeinsam in Bauteilen auf. Für die in der vorliegenden Arbeit behandelten orthodontischen Mikroschrauben sind im Hinblick auf deren spätere Verwendungen als Verankerungselement, Zug-, Druck-, Biege-, Scherungs- und Torsionsbeanspruchungen denkbar relevant, weswegen nur auf diese im Folgenden näher eingegangen wird.

Die Scher- und Torsionskräfte wirken während des Anziehens der Schrauben bei der Implantation. Dies erzeugt kontinuierliche Druckkräfte und somit Vorspannung, die für eine ausreichende Primärstabilität auf mikroskopischer Ebene sorgt. Wird daraufhin am Schraubenkopf ein Element verankert, so tritt eine Biegebeanspruchung mit ihrerseits Druck- und Zugkräften auf.

Mit welchen maximalen Kräften eine Mikroschraube belastet werden darf, ist zur Zeit noch nicht endgültig geklärt. In der Literatur finden sich klinische Studien zur Auswirkung unterschiedlich hoher Kräfte. So belasteten Freire *et al.* in ihrer Arbeit 78 Ti6Al4V-Miniimplantate in Hundekie-

fern mit 2.5 N für 12 Wochen. Die Erfolgsquote lag bei 77.78 %. Grund für das Ausfallen von Implantaten waren überwiegend Entzündungen des periimplantären Gewebes ^[34]. Maino *et al.* geben bei Untersuchungen zur „Spider Screw“ ebenfalls eine optimale Kraftapplikation von (0.5 ... 2.5) N an ^[35]. Melsen *et al.* zeigten, dass die Höhe der am Implantat angreifenden Kraft von (1 ... 3) N über einen Zeitraum von 12 Wochen keinen Einfluss auf dessen Osseointegration hatte ^[36]. Eine etwas höhere Kraft von 5 N legten de Pauw *et al.* an Implantaten der Länge 7 mm, 10 mm und 15 mm in einem Zeitraum von zwei Monaten an, ohne dass es zu einem Implantatverlust kam ^[37]. Lin *et al.* geben für ihre Mikroschrauben ebenso eine optimale Kraftapplikation von (4.9 ... 5.9) N an ^[38].

Die am Implantat angreifenden Kräfte werden auf den periimplantären Knochen übertragen und wirken dort in Form von Dehnung und Spannung auf die knöcherne Struktur ein ^[34,39,40]. Für eine ausreichende Primärstabilität ist unter anderem auch ein ausreichendes Eindrehmoment nötig, welches nach Motoyoshi *et al.* im Bereich von (5 ... 10) N cm liegen sollte ^[41]. Dieses ist von der jeweiligen Insertionstechnik und der Implantatgeometrie abhängig, wird jedoch von den meisten Mikroimplantaten während der Insertion nicht erreicht ^[42]. Ein zu geringes Eindrehmoment beeinträchtigt die Primärstabilität, ein zu hohes Eindrehmoment führt letztlich zur Implantat- oder Knochenfraktur.

2.1.2 Versagensursachen und -häufigkeit von Mikroschrauben

Die durchschnittliche Erfolgsrate von dentalen Mini- und Mikroimplantaten liegt laut verschiedener Metaanalysen klinischer Studien bei (84 ... 88) % ^[43-45]. Folgende implantatbezogene Ursachen können zu einem vorzeitigen Implantatverlust führen:

Eine mögliche Versagensursache stellt eine Implantatfraktur bei der Insertion durch zu hohe Drehmomente dar, deren Risiko durch Einhaltung des vorgegebenen Insertionsdrehmoments minimiert werden kann. Weiterhin tritt eine Implantatfraktur beim Explantieren durch eine teilweise Osseointegration des Schraubengewindes gerade bei selbstschneidenden Gewinden mit einer Häufigkeit von (0.5 ... 1.4) % ^[46,47] auf. Das Risiko einer Implantatfraktur kann durch eine biomechanisch optimierte Schraubengeometrie minimiert werden. Des Weiteren kann es bei einem zu schnellen Eindrehen der Mikroschraube zu Nekrosen im umliegenden Gewebe durch thermische Einflüsse kommen. Zu einem signifikanten Anteil (7 % ^[48]) tritt ein Verlust der Primärstabilität durch periimplantäre Infektionen aufgrund einer exponierten Keimpforte an der Durchtrittsstelle zur Gingiva auf. Dies führt zu einer Reduzierung der Erfolgsrate um 10.9 ^[28] bzw. 32.2 ^[26] Prozentpunkte. Die durchschnittliche Prävalenz einer Periimplantitis liegt laut einer Metaanalyse von 15 Studien bei 22 % (CI: (14 ... 30) %) ^[49].

2.2 Biofunktionalität und -kompatibilität von Implantatoberflächen

Die Einsatzumgebung von medizinischen Implantaten zeichnet sich durch ihre relativ hohe Temperatur von üblicherweise 37 °C und dem wässrig, salzigen Milieu aus. Dies führt gerade bei metallischen Implantatwerkstoffen zu Korrosionsprozessen und erhöhter Verschleißbeanspruchung. Zu berücksichtigende Faktoren sind in diesem Zusammenhang der Chlorgehalt, die Menge an gelöstem Sauerstoff und der pH-Wert der Umgebung. Erschwerend kommt hinzu, dass Körpermedien aus einer komplexen Zusammensetzung unterschiedlichster Moleküle, Ionen, Aminosäuren, Proteine und anderen Biopolymeren bestehen. Diese adsorbieren an der Implantatoberfläche, was im Falle eines Kontaktes mit Blutserum zum sogenannten VROMAN-Effekt führt. Um diesen Materialbelastungen entsprechend zu begegnen, bedient man sich der gezielten Oberflächenmodifikation. Das Ziel ist die Ausstattung der Implantatoberflächen mit biofunktionalen und biokompatiblen Eigenschaften. Die Begriffe der *Biofunktionalität* und *Biokompatibilität* sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Unter *Biofunktionalität* versteht man die Substitution einer oder mehrerer Funktionen in einem biologischen System durch eine Substanz oder ein Produkt. Dabei sollte die Interaktion mit dem Wirtsorganismus keine allergenen oder inflammatorischen Prozesse auslösen. Je nach angedachtem Anwendungsbereich sollte das technische System auf folgende Funktionalität hin optimiert werden:

- Lastübertragung
 - Werkstoffe im Skelett, lasttragende Implantate
 - Integration des Implantates in umliegendes Gewebe (poröse Oberflächen)
- Gelenkersatz
 - Reibung der Gleitpartner, Schmierung, Verschleiß
- Transport von Flüssigkeiten
 - Pumpsystem (Herzschrittmacher, LVAD, RVAD, TAH)
 - Blutfluss (künstliche Blutgefäße)
 - Strömungsrichtung (künstliche Herzklappen)
- optische und akustische Übertragung
 - Transmission oder Brechung von sichtbarem Licht (intraokulares Implantat)
 - zusätzliche Sauerstoffversorgung der Cornea (Kontaktlinse)
 - Ersatz des Gehörknöchelchens (Mittelohrimplantat)
- Kontrolle der Freisetzung von Arzneistoffen
 - Trägersystem für die kontrollierte Freisetzung von Arzneistoffen (Drug-eluting Systeme, Implantatbeschichtungen, Mikroprozessoren)

Letztere ist für den in dieser Arbeit vorgesehenen Einsatz der Beschichtungen auf Implantatoberflächen von entscheidender Bedeutung. Ihre hauptsächliche Aufgabe ist damit die Erhöhung der Biokompatibilität durch Unterdrückung von septischen Entzündungen sowie allergischen Reaktionen des Wirtsgewebes.

Als *Biokompatibilität* wird die Eigenschaft von Werkstoffen und Baugruppen bezeichnet, eine erwünschte Verträglichkeit mit einem biologischen System aufzuweisen. Eine besondere Relevanz hat diese Eigenschaft im Bereich der Implantate, da diese häufig und für einen längeren Zeitraum mit Lebewesen in direktem Kontakt stehen. Die Zertifizierung der Biokompatibilität von medizinischen Werkstoffen und Produkten ist in der ISO 10993 1-20 geregelt. Um die nötigen vielseitigen Eigenschaften von Implantaten, wie Stabilität, Festigkeit, Zuverlässigkeit und eine möglichst hohe Biokompatibilität, zu erreichen, werden Implantate aus nicht-biokompatiblen Werkstoffen gefertigt und anschließend mit einer biokompatiblen Schicht, z. B. aus Proteinen, versehen. Man spricht in diesem Fall von Oberflächenkompatibilität. Ist das Implantat in Form und innerer Struktur (z. B. Ausrichtung von Fasern in anisotropen Werkstoffen) an das Empfängergewebe angepasst und ermöglicht den optimalen Kraftfluss innerhalb des Implantates und Krafteinleitung und -übertragung zwischen lasttragendem Implantat und Empfängergewebe, so wird von struktureller Biokompatibilität gesprochen.

Der Oberbegriff der Biokompatibilität wird für Materialien mit teils biokompatiblen Eigenschaften in die drei Unterbegriffe *biotolerant*, *bioinert* und *bioaktiv* unterteilt. Werkstoffbeispiele für die jeweilige Eigenschaftsform sind:

biotolerant	Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen
bioinert	Aluminiumoxid- und Zirkonoxidkeramik
bioaktiv	Gläser und Glaskeramiken

Als **biotolerant** werden Materialien bezeichnet, die eine Verweildauer des Medizinproduktes im Körper von Monaten bis hin zu einigen Jahren zulassen. Es treten nur geringfügige Mängel in der Gewebereaktion auf. Sie sind jedoch nicht bioaktiv und nicht langfristig bioinert. Das bedeutet, es kommt während der Einsatzzeit (in vivo) zu keiner Zersetzung, keiner Zellveränderung und keiner zytotoxischen Wirkung im Empfängergewebe.

Als **bioinert** werden korrosionsbeständige Materialien bezeichnet, bei denen es zu keiner chemischen und/oder biologischen Wechselwirkung zwischen Implantat und dem umliegenden Gewebe kommt. Ebenfalls kommt es zu keiner Freisetzung zytotoxischer Substanzen. Dies ist jedoch nie vollständig zu erreichen, da immer eine gewisse Wechselwirkung zwischen Gewebe und Implantat auftritt. Ist diese Wechselwirkung hinreichend gering, sodass zu keinem Zeitpunkt bestimmte Grenzwerte der in den Körper eingebrachten Stoffe überschritten werden, spricht man

von einem bioinerten Werkstoff. Im Körper kommt es meist zur Bildung einer nichtadhärenten Bindegewebskapselung um das Implantat herum, nicht jedoch zu einer Abstoßungsreaktion. Diese Verbindung aus Gewebe und Implantat kann nur Druckkräfte übertragen, da es durch die Schicht aus Bindegewebe bei Beanspruchung mit Zugkräften zu einem Abgleiten des Implantates kommen kann. Bioinerte Werkstoffe sollten des Weiteren thermisch stabil (sterilisierbar), refraktär und passivierbar sein. Zu dieser Klasse gehören neben einigen Keramiken auch Kunststoffe und die meisten Metalle.

Als **bioaktiv** werden Werkstoffe bezeichnet, die eine gewünschte Reaktion mit dem Körper auslösen. In der Endoprothetik versteht man darunter z. B. die Reaktion eines Knochens auf das Implantat, welche eine Adhäsion vom Knochen an der Grenzschicht zum Implantat zulässt (Osseointegration). Dies kann durch eine Beschichtung eines bioinerten Werkstoffs und die Bildung spezieller Oberflächenstrukturen erreicht werden. Dabei wird das Implantatmaterial, meist aber nur die Beschichtung, in Knochenmaterial umgewandelt. Dies erfolgt durch die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Apatitschicht (HCA) auf der Implantatoberfläche nach erfolgter Implantation, welche die chemische Zusammensetzung und Struktur der mineralischen Phase des Knochens aufweist ^[50]. Die so entstandene chemische Verbindung ist stoffschlüssig und lässt im Vergleich zu bioinerten Materialien die Übertragung von Zugbelastungen zu. Typische bioaktive Materialien bestehen aus Kohlenstoffen, Keramiken und Gläsern ^[51]. Die Biokompatibilität der in dieser Arbeit untersuchten Schichten ist daher als eine Mischung aus *bioinert* (a-C:H-Matrix) und *bioaktiv* (Cu-Nanopartikel) zu bezeichnen, da es zu einer gezielten Reaktion zwischen Bakterien/Gewebe und der antibakteriellen Substanz der Schicht kommen soll.

2.3 Oligodynamische Wirkungsweise von Kupfer

Der Begriff der Oligodynamie als Beschreibung der schädigenden Wirkung von Metall-Kationen auf lebende Zellen wurde erstmals vom Schweizer Botaniker Carl Wilhelm von Nägeli ^[52] geprägt. Seitdem wurde diese – mitunter nur schwache – Wirkung bei weiteren Ionen von Metallen festgestellt. Nach Stärke der Wirkung absteigend sortiert sind dies:

Hg – Ag – Cu (inkl. der Legierungen Messing und Bronze) – Sn – Fe – Pb – Bi – Au – Os

Die genaue zellschädigende Wirkungsweise von Cu ist noch nicht ausreichend verstanden. Es gilt als essenzielles Spurenelement, da Mikroorganismen eine geringe Menge an Cu benötigen (ca. $1 \mu\text{mol L}^{-1}$), um ihren Stoffwechsel aufrechtzuerhalten. In Hefe wurde kein intrazelluläres Cu nachgewiesen, was darauf schließen lässt, dass unter physiologischen, nicht zytotoxischen Bedingungen alles Cu an Proteine, Chelate und Metallochaperone gebunden ist ^[53]. In Proteinen ist es für den Elektronentransfer, Dioxidtransport und die Dioxidaktivierung notwendig.

Diese Cu-Proteine sind an vitalen Prozessen, wie Photosynthese, Atmung, Eisentransport, Schutz vor oxidativem Stress und der Blutgerinnung, beteiligt ^[12]. Jedoch reicht ein nur geringer Überschuss an Cu aus, um zytotoxische Prozesse in Gang zu setzen.

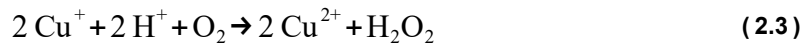
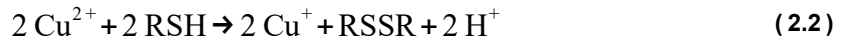
Derzeit geht man davon aus, dass Cu-Ionen beim ersten Kontakt mit einem Bakterium dessen Zellmembran zerstören, indem sie das sonst stabile elektrische Mikropotential zwischen Zellaußen- und -innenseite stören. Wie eine Untersuchung an resistenten *Escherichia coli* (*E. coli*) Mutanten mit verringerter Membranporenzahl zeigte, überwinden zusätzlich vereinzelt die Cu-Ionen (Cu^+ und Cu^{2+}) die äußere Membran durch Poren ^[8,11]. Des Weiteren kommt es durch freigesetzte Cu-Ionen zur lokalen Peroxidation von einzelnen Bausteinen der Zellmembran, wie Proteinen und Lipiden. Dadurch wird diese geschwächt und es kommt zur Perforation der Zellwand ^[13]. Nachdem der Schutz durch die Zellmembran fehlt, kommt es zum vermehrten Einströmen von Cu-Ionen in das Zytoplasma sowie zum Ausströmen wichtiger Nährstoffe, wie Kalium und Glutamat. Durch die Überfrachtung mit den sonst essenziellen Cu-Ionen werden lebenswichtige enzymgesteuerte Stoffwechselprozesse gestört oder gehen ganz verloren ^[9]. Das Bakterium verliert wichtige metabolische Eigenschaften, wie „Atmen“, „Essen“ und „Verdauen“, wodurch die ATP-Synthese in den Mitochondrien zum Erliegen kommt. Zusätzlich kommt es zur Komplexbildung mit DNS und RNS. Die Folge ist der Zelltod ^[54]. Es wurde beobachtet, dass gram-negative Bakterien anfälliger für den oligodynamischen Effekt sind als gram-positive Bakterien. Es wird vermutet, dass das Peptidoglycan, welches in der Lage ist, Ionen zu binden und in den dickeren Zellwänden der gram-positiven Bakterien häufiger ((3 ... 20) x) vorkommt als in gram-negativen, dabei eine gewisse Rolle spielt ^[14,15]. Außerdem wurde festgestellt, dass die Metalle auf gram-positive und -negative Bakterien teils unterschiedlich stark wirken ^[16]. So zeigen Cu-Ionen eine hohe antibakterielle Wirksamkeit gegen gram-positive Bakterien, wie *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), wohingegen Ag-Ionen stärker gegen gram-negative Bakterien, wie *E. coli*, wirken.

Im Detail werden verschiedene Mechanismen in Betracht gezogen. So wird vermutet, dass Cu^{2+} -Ionen eine Fenton-Reaktion (2.1) auslösen, bei der Hydroxylradikale entstehen ^[10].



In biologischen Systemen wird die Fenton-Reaktion daher als Hauptquelle der reaktiven Sauerstoffspezies in der Zelle gesehen, die zu oxidativem Stress führt. Das sehr reaktive Hydroxylradikal kann für zelluläre Moleküle schädliche Reaktionen, wie Oxidation von Proteinen und Lipiden, auslösen ^[55]. Cu-Ionen führen zudem zu einer Inaktivierung von Mercaptanen, wie z. B. Cystein oder Glutathion, indem sie, analog zur Wirkungsweise von Ag, die Thiolgruppen zu einer Disulfid-Brückenbindung umwandeln ^[56]. Dies geschieht im zyklischen Ablauf der Reaktionen

(2.2) und (2.3). Auf diese Weise werden ebenfalls Enzyme inaktiviert und dadurch der Metabolismus einer Zelle gestört.



Das in Reaktion (2.3) erzeugte Wasserstoffperoxid kann wiederum als Reaktant an Reaktion (2.1) teilnehmen und dadurch die Produktion zytotoxischer Hydroxylradikale beschleunigen. Es steht noch nicht genau fest, inwieweit die Reaktionen (2.1) bis (2.3) an der toxischen Wirkung von Cu beteiligt sind. Zellen versuchen die H_2O_2 -Konzentration möglichst niedrig zu halten und haben dementsprechend die Fähigkeit entwickelt, dieses durch Golgi-Vesikel auszuschleusen. Deshalb wird, entgegen der häufigen Meinungen von Forschern in der Vergangenheit, die Reaktion (2.1) nicht mehr als treibende Reaktion gesehen. Als weitere Möglichkeit wird die Verdrängung von Eisenatomen in Eisen-Schwefel-Clustern von Dehydratasen diskutiert ^[57]. Auf ähnliche Art und Weise konkurrieren Cu-Ionen mit Zn und anderen Metallionen um wichtige Bindungsstellen in Proteinen.

Es wird deutlich, dass Cu-Ionen auf unterschiedlichen Reaktionswegen wirken, weshalb sie gerade zur Bekämpfung multiresistenter Keime, wie MRSA, eine vielversprechende Alternative zu gängigen, teils wirkungslosen Antibiotika, wie Methicillin, darstellen ^[58]. Dabei ist die Stärke der bakteriziden Eigenschaften entscheidend vom Medium selbst und seiner jeweiligen Cu-Stoffmengenkonzentration $c(\text{Cu})$ abhängig.

In Zellen werden beim Überschreiten einer toxischen Stoffmengenkonzentration von Cu vielfältige Regulations- und Abwehrmechanismen aktiviert, um sich vor dessen zytotoxischen Eigenschaften durch Homöostasis zu schützen. Dies sind unter anderem:

- extrazelluläre Sequestrierung von Cu-Ionen ^[59]
- ein gewisser Grad an Impermeabilität von innerer und äußerer Zellmembran für Cu-Ionen gerade bei acidophilen Archaea ^[60]
- Bildung von kupferbindenden Proteinen in Zyto- und Periplasma, die wie Metallothioneine wirken ^[61]
- aktives Verdrängen oder Pumpen der Cu-Ionen aus der Zelle ^[62–64]

Letzteres scheint der Hauptmechanismus von gram-positiven sowie gram-negativen Bakterien zum Schutz vor zu hohen Cu-Stoffmengenkonzentrationen zu sein. So reguliert das gram-negative Bakterium *E. coli* die intrazelluläre Cu-Stoffmengenkonzentration durch aktives Pumpen der Cu-Ionen vom Zytoplasma in den periplasmatischen Raum der doppelwandigen Zellmembran mittels ATPasen ^[65].

Beim Einsatz von Metallionen zur Unterbindung von periimplantären Infektionen ist darauf zu achten, dass weiterhin eine schnelle Wundheilung bzw. ein schnelles Einwachsen des Implantates in das Gewebe sichergestellt wird. Neben Ag-Ionen führen auch Cu-Ionen in zu hohen Stoffmengenkonzentrationen zu einer Herabsetzung der Vitalität körpereigener Zellen.

Prinz *et al.* stellten in Untersuchungen zur Zytotoxizität von Cu- und Ag-Ionen an MG 63-Zellen fest, dass bei $c(\text{Cu}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ noch 90 % und bei $c(\text{Cu}) = 500 \mu\text{mol L}^{-1}$ noch ein Anteil von über 50 % vitaler Zellen vorliegen ^[66]. Des Weiteren wurde bei $c(\text{Cu}) = (50 \dots 100) \mu\text{mol L}^{-1}$ kein Unterschied in den Zellzyklusphasen beobachtet. Erst ab $c(\text{Cu}) = 500 \mu\text{mol L}^{-1}$ gehen die S-Phase (Zellwachstum, Protein-/RNS-Synthese) sowie die G1-Phase (Zellwachstum, Replikation) verloren. Demgegenüber reichen $c(\text{Cu}) = 315 \mu\text{mol L}^{-1}$ aus, um eine vollständige antibakterielle Wirkung gegen *S. aureus* in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) auch bei sehr hohen Bakterienkonzentrationen in kurzer Zeit (8 h) zu erreichen. Alle in ihrer Arbeit untersuchten Cu-beschichteten Proben verhinderten eine Angiogenese, es wurde jedoch neben X_{Cu} kein Einfluss der weiteren Schichteigenschaften (Benetzbarkeit, Rauheit, chemische Eigenschaften) untersucht. Ferner führt eine geringe Stoffmengenkonzentration an Cu-Ionen von $c(\text{Cu}) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ zu einer Erhöhung der Proliferation von mesenchymalen Stammzellen, verringert jedoch im Bereich von $c(\text{Cu}) = (50 \dots 500) \mu\text{mol L}^{-1}$ die Migration derselben ^[67]. Demgegenüber reduzierten Ag-Stoffmengenkonzentrationen von bereits $c(\text{Ag}) = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ den Anteil vitaler Zellen um 40 %. Außerdem wurde festgestellt, dass Zellteilungsprozesse ab $c(\text{Ag}) = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ erheblich gestört werden. Nach Heidenau *et al.* wirken Konzentrationen von $c(\text{Ag}) > 3.52 \mu\text{mol L}^{-1}$ bereits zytotoxisch, wogegen dies bei Cu-Ionen erst ab $c(\text{Cu}) = 210 \mu\text{mol L}^{-1}$ der Fall ist ^[7]. Die bereits bei derart geringen Konzentrationen beobachtete Zytotoxizität von Ag-Ionen korrespondiert damit, dass Ag im Stoffwechsel der Zelle keine Bedeutung hat und nicht zu den sogenannten essenziellen Spurenelementen zählt. Ebenfalls empfiehlt die WHO erwachsenen Menschen, nicht mehr als 180 µg Ag pro Tag aufzunehmen.

2.4 PVD/CVD-Deposition von antibakteriellen Schichten auf Biomaterialien

Als Biomaterialien werden solche Werkstoffe bezeichnet, die zur Herstellung von Vorrichtungen verwendet werden, die einen Teil oder eine Funktion des Körpers in einer sicheren, zuverlässigen, ökonomischen und physiologisch akzeptablen Art und Weise übernehmen. Dabei stehen diese in direktem Kontakt mit lebendem Gewebe oder biologischen Medien, innerhalb oder außerhalb des Körpers. Eine Vielzahl von Implantaten und Materialien wird zur Behandlung von Krankheiten oder Verletzungen eingesetzt. Dazu zählen Fäden, Zahnfüllungen, Nadeln, Katheter, Knochenplatten, Stents u. v. m. Die Biomaterialien werden in vier Werkstoffklassen unterteilt:

Metalle – Keramiken – Polymere – Verbundwerkstoffe

Die zurzeit geläufigste Definition des Begriffs *Biomaterial* wurde vom American National Institute of Health 1983 erarbeitet und lautet:

„A biomaterial is any substance or combination of substances, other than drugs, synthetic or natural in origin, which can be used for any period of time, which augments or replaces partially or totally any tissue, organ or function of the body, in order to maintain or improve the quality of life of the individual.“ ^[68]

Diese schließt jedoch chirurgische Instrumente und Zahnspangen aus. Eine weitere Definition des Begriffs *Biomaterial* wurde vom VDI-Richtlinienausschuss 5701 „Biomaterialien in der Medizin“ im Jahre 2016 erarbeitet und lautet:

„Biomaterial: Werkstoff aus kondensierter, nicht lebensfähiger Materie zur Herstellung biokompatibler medizinischer Produkte mit einer definierten Struktur, Oberfläche und Funktion für eine reproduzierbare Wechselwirkung mit lebenden humanen und tierischen Zellsystemen, Geweben und Organen und/oder für eine Integration in Mensch und Tier.“ ^[69]

Da diese dazu eingesetzt werden, den Gesundheitszustand eines Menschen durch Wiederherstellung der Funktion von natürlichem Gewebe oder eines Organs im Körper zu verbessern, ist es von erheblicher Bedeutung, die Eigenschaften, Funktionen und Strukturen von biologischen Materialien und deren Zusammenwirken zu verstehen. Daraus ergeben sich drei relevante Aspekte, die bei der Entwicklung und beim Einsatz von Biomaterialien zu berücksichtigen sind:

1. die Eigenschaften der biologischen Materialien (Knochen, Haut, Dentin, Weichgewebe)
2. die Eigenschaften der Biomaterialien
3. Interaktion dieser beiden Materialarten

Darüber hinaus hängen Erfolg oder Misserfolg eines Implantates von drei wichtigen Faktoren ab: den Eigenschaften und der Biokompatibilität des Implantates, dem Gesundheitszustand des Patienten und der Kompetenz des implantierenden und überwachenden Chirurgen.

Ersterer ist ein Schwerpunkt der Materialforschung. Wie bereits im Abschnitt 2.2 angesprochen, können Biomaterialien zur Verbesserung ihrer Interaktion mit dem umliegenden Gewebe mit einer funktionalen Beschichtung versehen werden. Hierzu finden, abhängig von den gewünschten Oberflächeneigenschaften, die unterschiedlichsten Verfahren Anwendung. In den folgenden Abschnitten wird der aktuelle Stand der Technik auf dem Gebiet der Deposition antibakterieller Beschichtungen auf Biomaterialsubstraten mittels PVD- und CVD-Verfahren dargestellt.

2.4.1 Metallsubstrate

Metalle und deren Legierungen finden zur Herstellung von Implantaten eine breite Anwendung. Die erste Legierung speziell für den medizinischen Einsatz wurde im Jahre 1912 entwickelt und trug die Bezeichnung „Sherman Vanadium Steel“^[70]. Seitdem wurde eine Vielzahl weiterer Legierungen entwickelt, um Implantate besser an die jeweilige spezifische Applikation anzupassen. Die wichtigsten Legierungen sind (außer zum dentalen Einsatz):

CrNi-Edelstähle	304, 316, 316L
CoCr-Legierungen	CoCrMo, CoNiCrMo, CoCrWNi, CoNiCrMoWFe
Ti und Ti-Legierungen	Ti, Ti6Al4V
Mg und Mg-Legierungen	Mg, AE21, WE43
Ni-Legierungen	NiTi

Der erste Edelstahl für den medizinischen Einsatz war der Basistyp der austenitischen CrNi-Stähle 18-8, auch bekannt unter der AISI-Bezeichnung 302^[71]. Um das Korrosionsverhalten von Edelstahl weiter zu verbessern, wurde diesem Molybdän beigemischt und der C-Massenanteil auf $w_C < 0.03\%$ reduziert. Diese Legierung trägt die DIN-Bezeichnung X2CrNi18-8 sMo und ist besser bekannt unter der AISI-Bezeichnung 316L.

Des Weiteren bestehen Edelstahllegierungen aus den in Tab. 1 genannten Elementen. Stickstoffgehalteter Edelstahl zeigt eine weitere Verbesserung der mechanischen und korrosiven Eigenschaften gegenüber 316L und wird daher bevorzugt für Implantate zur Osteosynthese genutzt.

Tab. 1: Maximaler Massenanteil verschiedener Elemente in 316L (ASTM F138, F139)

Element	max. w_i [%]
C	0.03
Mg	2.00
P	0.025
S	0.010
Si	0.75
Cr	17.00 ... 19.00
Ni	13.00 ... 15.00
Mo	2.25 ... 3.00
N	0.10
Cu	0.50

Unter den CoCr-Legierungen sind CoCrMo (ASTM F75) und CoNiCrMo (ASTM F562) in der medizinischen Anwendung am geläufigsten. Erstere wird seit Jahrzehnten zur Herstellung gegossener Werkstücke, wie dentalen Implantaten oder künstlichen Gelenken, verwendet. Letztere hin-

gegen findet hauptsächlich für geschmiedete Werkstücke Einsatz, wie Schäfte in mechanisch stark beanspruchten Prothesen. Geschmiedetes CoCrW_{Ni} (ASTM F90) und CoNiCrMoWFe (ASTM F563) zeigen aufgrund ihres hohen Ni-Massenanteils von $w_{\text{Ni}} = (25 \dots 37) \%$ verbesserte Korrosionseigenschaften, führen jedoch zu erhöhter Zytotoxizität und immunologischen Reaktionen aufgrund vermehrter Ni-Freisetzung. CoNiCr-Legierungen zeigen jedoch schlechte tribologische Eigenschaften, weshalb sie für den Einsatz in künstlichen Gelenken ungeeignet sind.

Allotropisches Titan (Ti) kann je nach Legierungsbestandteilen und Temperatur in der (hdP) α -, (krz) β - sowie $\alpha+\beta$ -Mischphase vorliegen, wobei die α - und $\alpha+\beta$ -Phase für medizinische Anwendungen am geeignetsten sind. Neben seiner geringen Dichte von 4.5 g cm^{-3} im Vergleich zu Edelstahl 316 (7.9 g cm^{-3}), gegossenem CoCrMo (8.3 g cm^{-3}) und geschmiedetem CoNiCrMo (9.2 g cm^{-3}) zeichnet es sich durch einen vergleichsweise geringen E-Modul sowie vorteilhafte chemische Eigenschaften aus. Ein weiterer Vorteil ist, dass Ti in korrosiver Umgebung instantan eine stabile passivierende Oxidschicht aus TiO, TiO₂ und Ti₂O₃ bildet, die ca. 4 nm dick ist.

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung der 4 Güteklassen von reinem Ti (ASTM F67)

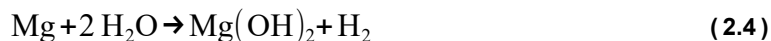
Element	Grade-1	Grade-2	Grade-3	Grade-4
N	0.03	0.03	0.05	0.05
C	0.10	0.10	0.10	0.10
H	0.015	0.015	0.015	0.015
Fe	0.2	0.3	0.30	0.50
O	0.18	0.25	0.35	0.40

Angaben in maximal zugelassenen w_i [%]

Je nach Reinheit werden 4 Güteklassen an unlegiertem Ti unterschieden (siehe Tab. 2), wobei ein genaues Augenmerk auf den Anteil an Sauerstoff, Stickstoff und Eisen gelegt werden muss. So hat Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf Zähigkeit und Festigkeit des Werkstoffs. Besonders reine Legierungen werden mit dem Zusatz ELI für „extra low interstitials“ versehen.

Die $\alpha+\beta$ -Legierung Ti6Al4V ist einer der geläufigsten metallischen Implantatwerkstoffe. Sie besitzt eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und Bruchzähigkeit bei vergleichbarer Steifigkeit und identischen thermischen Eigenschaften wie unlegiertes Ti. Da Vanadium (V) ein zytotoxischer Bestandteil ist, wurden zusätzlich V-freie Legierungen wie Ti6Al7Nb und Ti5Al2.5Fe für medizinische Anwendungen entwickelt ^[72].

Ein weiteres Metall, welches in Implantaten Anwendung findet, ist Magnesium (Mg). Seine Dichte, Streckgrenze und Bruchzähigkeit sowie sein Elastizitätsmodul sind dem natürlichen Knochen ähnlich, von dem es selbst einen Bestandteil darstellt. Des Weiteren wird es im Körper in wenigen Tagen infolge der Reaktionen (2.4) und (2.5) resorbiert ^[73].



Dies ist gleichzeitig ein wesentlicher Nachteil von reinem Mg, da sein Einsatz durch seine schlechten Korrosionseigenschaften auf nichttragende Anwendungen limitiert ist. Durch das Legieren von Mg mit Elementen wie Al, Zn, Mn, Zr, Y und seltenen Erden wurden die mechanischen Eigenschaften sowie das Korrosionsverhalten verbessert. Bei der Resorption entstehen so jedoch Reaktionsprodukte, deren Toxizität auf den menschlichen Organismus genauestens untersucht werden müssen. Mg-Legierungen, wie AE21 und WE43, werden seit kurzem zur Herstellung von resorbierbaren koronaren Stents genutzt, deren zukünftiger Einsatz bei Kindern im Bereich von im Wachstum befindlichen Arterien untersucht wird ^[74]. Die derzeitige Forschung beschäftigt sich mit der Optimierung der biokompatiblen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften der Mg-Legierungen, um ihren medizinischen Anwendungsbereich auf kardiovaskuläre und orthopädische Implantate zu erweitern.

Die Legierung NiTi (Nitinol) ist eine intermetallische Phase aus Titan und Nickel (Ni) ($X_{\text{Ti}}:X_{\text{Ni}} = 49:51 \%$) und gehört zu den Formgedächtnislegierungen. Ihr pseudo-elastischer Effekt beruht auf einer martensitischen Transformation der Gitterstruktur. Entscheidend für die Transformationstemperatur ist das Legierungsverhältnis, da diese mit steigendem X_{Ni} zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Diese Eigenschaft findet im medizinischen Bereich in Form von medizinischen Heftklammern, kieferorthopädischen Drähten, selbst-expandierenden vaskulären Stents sowie Blutgerinnselfiltern Anwendung. Da Ni sensibilisierend und darüber hinaus karzinogen wirkt ^[75,76], muss dessen Freisetzung durch die Bildung einer Ni-freien passivierenden TiO_2 -Schicht ^[77] oder die Substitution von Ni in den Legierungen unterbunden werden.

Die Grundlage zur Herstellung antibakterieller Schichten ist die Nutzung des oligodynamischen Effekts hauptsächlich der Metalle Cu und Ag ^[67,78–80]. Ein Derzeit stark umforschtes Gebiet im Bereich der antibakteriellen Schichtmaterialien sind unter anderem durch den Zusatz von Metallen modifizierte DLC-Schichten.

Batory *et al.* nutzten Ionenimplantation, um gradierten a-C:H/Ti-Schichten auf 316L-Substraten ($\varnothing = 16 \text{ mm}$, $d = 6 \text{ mm}$) Ag zuzusetzen ^[79]. Dazu wurde ein Schichtsystem, bestehend aus einer 200 nm dicken Ti/Ti_xC_y/DLC-Zwischenschicht und einer 700 nm dicken DLC-Schicht, in einem RF-PECVD/MS-Hybridprozess hergestellt. Im Anschluss wurde in dieses Schichtsystem in einer 70 kV Implantationsanlage Ag⁺-Ionen in Dosen von $7 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+ \text{ cm}^{-2}$ und $10 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+ \text{ cm}^{-2}$ mit einer Energie von 15 keV implantiert, was zu einem X_{Ag} von 1.5 % und 3.8 % führte. Mit steigendem X_{Ag} nahm der Kontaktwinkel der Schichten mit Wasser geringfügig ab (91.2° und 88.0°),

lag jedoch stets über dem der unmodifizierten DLC-Schichten (81.5°). Die hydrophobere Oberfläche wird von den Autoren als hinderlich für die Bakterienadhäsion gesehen. Da X_{Ag} nur wenige Prozent betrug, wurde kein merklicher Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ($H_{\text{ind}} = 17 \text{ GPa}$, $E_{\text{St}} = 154.8 \text{ GPa}$) der DLC-Schichten festgestellt.

In einer vorhergehenden Arbeit beschichteten Batory *et al.* polierte 316L-Substrate ($\varnothing = 16 \text{ mm}$, $d = 6 \text{ mm}$) mit einer gradierten, Ag-beladenen a-C:H/Ti-Schicht in einem RF-PECVD/MS-Hybridprozess ^[17]. Zuerst stellten sie ebenfalls eine gradierte, 200 nm dicke Ti/Ti_xC_y-Zwischenschicht her, die anschließend in eine Ag-beladene DLC-Schicht von wenigen μm Dicke übergeht. Über Variation der Leistungsdichte am Ag-Target in einer Ar/CH₄-Atmosphäre wurde $X_{\text{Ag}} = 4.5 \%$, 8.4% bzw. 15.2% eingestellt. Es wurden Schichtdicken von (660 ... 700) nm erreicht und Oberflächenrauheiten R_z von 1.67 nm, 2.78 nm und 3.36 nm gemessen, die mit zunehmender Leistungsdichte und damit X_{Ag} anstiegen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass X_{Ag} die Härte gegenüber ungefüllten DLC-Schichten von 13 GPa um (6 ... 14) % auf ca. 11.5 GPa reduzierte. Der Strukturmodul lag bei allen Schichten im Bereich von (122 ... 133) GPa. Die Haftfestigkeit wurde in Form von kritischen Lasten in Kratztests ermittelt und betrug $36.1 \pm 2.3 \text{ mN}$ für ungefüllte a-C:H/Ti-Schichten. Mit steigendem X_{Ag} sanken diese von zunächst $31.7 \pm 18 \text{ mN}$ auf nur noch $26.8 \pm 1.5 \text{ mN}$ ab. Es wurden keine biologischen Untersuchungen durchgeführt.

Hatada *et al.* beschreiben in ^[81] eine Methode, mit der Stahlröhrchen aus Edelstahl vom Typ 304 ($\varnothing_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$, Länge = 100 mm) von innen mit einer Ag/DLC-Schicht versehen werden. Das Verfahren baut auf Erfahrungen der Autoren aus vorangegangenen Arbeiten ^[82–84] auf. Sie nutzten zur Beschichtung ein Plasma-Immersions-Ionenimplantationsverfahren (PIII), bei dem eine in die Röhre eingeführte Elektrode als Target dient und die Röhre auf Masse liegt. Auf diese Weise kann ein Plasma im Inneren der Röhre gezündet werden, welches das Elektrodenmaterial (hier Ag) gleichmäßig zerstäubt. Im ersten Verfahrensschritt wurde zur Deposition der DLC-Schicht aus C₂H₄-Gas bei einem Prozessdruck von 1.6 Pa am Substrat eine negative, gepulste DC-Biasspannung angelegt. Auf die abgeschiedene DLC-Schicht wurde die Ag/DLC-Schicht bei einem Prozessdruck von (2.6 ... 4.3) Pa aufgebracht. Dazu wurde die Elektrode gegen ein Ag-Stäbchen ausgetauscht, an die eine DC-Biasspannung angelegt wurde.

X_{Ag} in den Ag/DLC-Schichten wurde mittels XPS ermittelt und lag bei (0.6 ... 6.6) %. Des Weiteren war X_{Ag} an der Schichtoberfläche maximal und nahm in der Tiefe der Schicht ab. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Oberflächenrauheit mit steigendem X_{Ag} von 0.4 nm auf 4.9 nm zunahm. Dies wird mit der Entstehung von Ag-Clustern erklärt, da Ag keine Karbide bildet. Die antibakterielle Effektivität wurde anhand des Bakterienstamms *S. aureus* (ATCC 29213) nach einem Zeitraum von 24 h ermittelt und lag je nach X_{Ag} zwischen 3.1 % und 13.3 %. Zur Kontrolle wurde ebenfalls eine reine DLC-Schicht (~11.53 % antibakterielle Effektivität) untersucht. Aus

der Arbeit geht hervor, dass die Anzahl vitaler Bakterien bis auf eine Ausnahme mit steigendem X_{Ag} abnahm. Jedoch ist die Effektivität, verglichen mit anderen hier dargestellten Arbeiten, gering. Dies wird von den Autoren auf hauptsächlich niedrige Ag-Stoffmengenanteile in tieferen Schichtregionen zurückgeführt. Der Arbeit ist jedoch auch zu entnehmen, dass die Schichten vor den Tests mit Ethanol desinfiziert wurden, was zu Auswaschungen von Ag geführt haben kann.

In der vorangegangenen Arbeit ^[84] stellten die Autoren Ag/DLC-Schichten auf 316L-Substraten mit $X_{Ag} = (3.8 \dots 27.0) \%$ her. Dazu nutzten sie ein Ag-Target und C_2H_2 -Gas in Verbindung mit einem Hybridverfahren aus Magnetronspattern und PIII. Zur Erzeugung unterschiedlicher X_{Ag} in den Schichten wurde der C_2H_2 -Volumenstrom variiert. Die Schichten wiesen eine homogene Ag-Verteilung im Tiefenprofil der Schichten und eine hydrophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln von $(74 \dots 101)^\circ$ auf. Darüber hinaus wurde, im Gegensatz zu den weiter oben genannten Schichten, eine hohe antibakterielle Effektivität von ca. 80 % gegen *S. aureus* festgestellt.

Osés *et al.* nutzten eine Verfahrenskette aus Lichtbogenverdampfen (Arc-PVD) zur Deposition einer CrN-Schicht auf polierten 316L-Substraten und anschließender Ionenimplantation von Ag^+ -Ionen ^[85]. Der Arc-PVD-Prozess beinhaltete folgende Verfahrensschritte:

- Aufheizen des Rezipienten auf $(400 \dots 450)^\circ C$
- 30 min Plasmaätzen in Argon-Atmosphäre
- Deposition einer dünnen Cr-Zwischenschicht
- Deposition der ca. 2.2 μm dicken CrN-Schicht

Anschließend wurden in die Schichten Ag^+ -Ionen in Dosen von $5 \cdot 10^{16} Ag^+ cm^{-2}$ (Proben A) und $1 \cdot 10^{17} Ag^+ cm^{-2}$ (Proben B) mit einer Energie von 100 keV implantiert. Die Ionen wurden aus AgCl in einer KAUFMAN-Ionenquelle mit einer mittleren Stromdichte von $25 \mu A cm^{-2}$ erzeugt. Dies führte zu einer Implantation der Ionen in eine Schichttiefe von $(80 \dots 100) nm$ in Anteilen von $X_{Ag} = 5 \%$ an der Oberfläche und max. $X_{Ag} = 15 \%$ in der Schicht. Die Größe der eingebetteten Ag-Nanopartikel betrug ca. 10 nm. Der Kontaktwinkel der gefüllten Proben lag mit $94.8 \pm 1.5^\circ$ und $95.5 \pm 0.5^\circ$ über denen der ungefüllten Schichten von $79.4 \pm 4.5^\circ$, wogegen die Härte unverändert bei $(10 \dots 12) GPa$ lag. Die kritischen Lasten für Kohäsion ($L_{c,K}$) und Adhäsion ($L_{c,A}$) wurden durch die Ag-Implantation von ($L_{c,K} = (20 \dots 22) N$, $L_{c,A} = (46 \dots 51) N$) auf ($L_{c,K} = (14 \dots 22) N$, $L_{c,A} = (36 \dots 45) N$, Proben A) und ($L_{c,K} = (19 \dots 26) N$, $L_{c,A} = (39 \dots 46) N$, Proben B) reduziert. Des Weiteren wurde die antibakterielle Effektivität R der Schichten gemäß dem Standard JIS Z 2801:2010 ^[86] ermittelt. Diese lag für *E. coli* bei $R = 2.46$ (Proben A) und für *S. aureus* bei $R = 2.38$ (Proben A), bzw. $R = 3.35$ (Proben B). Als Schwellwert, ab dem man von einer ausreichenden antibakteriellen Effektivität spricht, gilt $R \geq 2$.

Sukhorukova *et al.* beschichteten polierte Grade 4 Ti-Substrate in einem dual-Sputterprozess mit Ag-beladenen TiCaPCON-Schichten ^[87]. Dazu nutzten sie ein Target aus reinem Ag sowie eines aus einem $\text{TiC}_{0.5}/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Komposit. Das $\text{TiC}_{0.5}/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Target wurde mittels eines Magnetrons bei einem Strom von 2 A und einer Biasspannung von -450 V zerstäubt. Zur Zerstäubung des Ag-Targets wurde eine Ionenstrahlquelle verwendet, an der unterschiedlich hohe elektrische Ströme angelegt wurden. Der Prozess fand im Rezipienten in einer Ar/N_2 -Atmosphäre mit einem N_2 -Partialdruck von 15 % des Prozessdrucks statt.

Die erzeugten Schichten zeigten auf der Oberfläche Ag-Nanopartikel von (6 ... 10) nm bzw. (8 ... 15) nm Größe. Dies wurde durch TEM-Aufnahmen bestätigt, die Nanopartikel eingebettet in eine amorphe Matrix zeigten. Eine Analyse der Ag-Verteilung über die Schichtdicke zeigte hohe Ag-Stoffmengenanteile im oberflächennahen Bereich (bis 10 nm Tiefe) von ca. 20 %, bzw. (30 ... 40) %. Danach fiel dieser stark ab und blieb bis in eine Tiefe von ca. 200 nm konstant wonach er anschließend wieder monoton auf 0.4 %, 1.2 % bzw. 4.0 % anstieg.

Die Ag-Freisetzung wurde in 0.9%iger NaCl-Lösung über einen Zeitraum von 9 d gemessen. Die Schichten mit $X_{\text{Ag}} = 0.4 \%$ und 1.2 % führten zu einer in etwa gleichen Ag-Freisetzung von zunächst 25 ppb innerhalb der ersten 24 h, die anschließend auf konstante (1.5 ... 3) ppb d^{-1} abnahm. Die Schicht mit $X_{\text{Ag}} = 4.0 \%$ zeigte innerhalb der ersten 24 h gleichermaßen eine zunächst starke Ag-Freisetzung von 80 ppb, die im weiteren Verlauf stetig auf konstante ca. 14 ppb d^{-1} zurückging. Dies führte laut den Autoren jedoch zu keiner sichtbaren antibakteriellen Effektivität der Schichten gegen *S. aureus*, *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*) und *Klebsiella pneumoniae ozaenae* (*K. pneum. ozaenae*).

Des Weiteren wurde die Biokompatibilität der Schichten anhand mesenchymaler Stammzellen untersucht. Zunächst wurde ein konstantes Wachstum und eine gute Proliferation auf allen Schichten ohne signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Ag-Stoffmengenanteilen beobachtet. Ab einer Dauer von 5 d zeigte sich jedoch ein Rückgang des Wachstums auf allen Schichten, was Zweifel an deren Biokompatibilität aufkommen lässt.

Chang *et al.* untersuchten in unterschiedlichen Arbeiten die antibakterielle Effektivität von Schichten aus ZrN, ZrNO-Ag, ZrO_2 -Ag ^[78] sowie ZrO_2 , ZrO_2 -Ag und ZrO_2 -Cu ^[88,89] auf Grade 2 Ti-Substraten (15 mm x 15 mm x 1 mm, $R_a = 0.2 \mu\text{m}$). Dazu nutzten sie paralleles, gepulstes, unbalanciertes Magnetronsputtern von einem Zr- und Ar-Target in einer O_2/Ar - ^[88,89] und $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre ^[78] bei einem Prozessdruck von 1.2 Pa. Die Targets hatten einen Durchmesser von 50 mm und waren im Abstand von 70 mm in einem 45°-Winkel gekippt zum Substrat angeordnet. Die Prozessparameter der Depositionsversuche können der Arbeit ^[78] entnommen werden.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung der Schichten aus der Arbeit von Chang et al.

	ZrN	ZrO ₂ -Ag5%	ZrNO-Ag2% [20 W]	ZrNO-Ag12% [30 W]
X _{Zr} [%]	54.2	33.5	33.1	23.3
X _N [%]	45.8	-	40.2	15.4
X _O [%]	-	62.2	24.3	49.5
X _{Ag} [%]	-	5.1	2.4	11.8

Es wurden Schichten mit Dicken von (0.6 ... 0.8) μm und den in Tab. 3 gezeigten chemischen Zusammensetzungen synthetisiert. Die Oberflächenrauheit der unbehandelten Ti-Probe betrug ca. 0.6 μm und die der beschichteten Proben (0.8 ... 1.1) μm . Die Kontaktwinkel der unbehandelten Ti-Probe mit Wasser betrug $67 \pm 2^\circ$ und für die Proben ZrNO-Ag2% und ZrO₂-Ag5% ($69 \dots 71^\circ$). Die poröse ZrNO-Ag12%-Schicht zeigte mit $65 \pm 1^\circ$ den geringsten Kontaktwinkel. Aufgrund des höchsten X_{Ag} in der ZrNO-Ag12%-Schicht wurde bei dieser auch die höchste antibakterielle Effektivität gegen *S. aureus* und *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* (*A. actinomycetemcomitans*) festgestellt, während die ZrN-Schicht keine merkliche Effektivität zeigte.

In der Arbeit ^[88] wurden ZrO₂-Ag- und ZrO₂-Cu-Schichten mit konstanter Leistung (Ag- und Cu-Target) von 30 W hergestellt, wohingegen in der Arbeit ^[89] ZrO₂-Ag-Schichten mit Leistungen (Ag-Target) von 20 W und 40 W hergestellt wurden. Die Depositionsprozesse in den anderen Arbeiten wurden auf ähnliche Weise durchgeführt. Bei einem Prozessdruck von 0.6 Pa wurden Schichtdicken von (0.4 ... 0.5) μm erreicht. Die Zugabe von Cu ergab ein feinkörniges ZrO₂-Cu-Gefüge, die Zugabe von Ag hingegen getrennte Phasen aus ZrO₂ und Ag-Nanopartikeln. Der Kontaktwinkel betrug bei der unbehandelten Ti-Kontrollprobe $80 \pm 1.5^\circ$, bei der ZrO₂-Schicht $79.0 \pm 2.6^\circ$ und bei der dichten ZrO₂-Cu-Schicht $82.0 \pm 1.7^\circ$. Die höchsten Kontaktwinkel von ($91 \dots 95^\circ$) wurden an den ZrO₂-Ag-Schichten mit X_{Ag} = 10.6 % und 17.8 % gemessen.

Die antibakterielle Effektivität wurde auch hier Anhand der Bakterien *S. aureus* und *A. actinomycetemcomitans* bestimmt. Während die unbehandelte Ti-Probe und die ZrO₂-Schicht keine merkliche Effektivität zeigten, führte der Zusatz von Ag und Cu zu einer sichtbaren Abtötung der Mikroorganismen. Dabei zeigte die ZrO₂-Ag-Schicht mit X_{Ag} = 10.6 % die höchste Wirksamkeit, was von den Autoren mit dem hohen Ag-Stoffmengenanteil sowie der hohen Hydrophobizität in Zusammenhang gebracht wird. In weiteren Untersuchungen wurde zusätzlich die Biokompatibilität anhand humaner gingivaler Fibroblasten (HGF) in einem MTT-Assay ermittelt. Dabei zeigte sich, dass Schichten mit X_{Ag} < 10.6 % die Zellvitalität und -proliferation begünstigen, während die Funktion des Kollagens vom Typ I und II in den HGF aufrecht erhalten bleibt. Details zu den biologischen Untersuchungen können den Arbeiten ^[88,89] entnommen werden.

Tsai *et al.* stellten Cu/a-C:H-Schichten auf 304-Substraten in einem PVD/PECVD-Hybridprozess mit einem Cu-Target her ^[90]. Der Prozessdruck betrug vergleichsweise hohe 226.7 Pa. Variiert wurden der Anteil an CH₄ (45.4 %, 14.7 %) in der Ar/CH₄-Atmosphäre und die RF-Leistung des Magnetrons (125 W, 150 W, 175 W, 200 W und 225 W). Bei einem CH₄-Anteil von 45.4 % stieg die Abscheiderate mit steigender RF-Leistung, während bei einem CH₄-Anteil von 14.7 % keine merkliche Veränderung der Abscheiderate beobachtet wurde. Das Cu/a-C:H-Verhältnis lag zwischen (4 ... 5.7) (14.7 % CH₄) bzw. (3 ... 4.7) (45.4 % CH₄) und nahm mit steigender RF-Leistung tendenziell ab. Die Autoren erklären diesen Zusammenhang mit dem hohen Prozessdruck, der im Bereich üblicher PECVD-Verfahren und nicht Sputterprozesse liegt, und der erhöhten Deposition von Kohlenwasserstoffen mit steigender RF-Leistung. Untersuchungen der Oberflächentopographie zeigten gestapelte Cu-Nanocluster, die von einer a-C:H-Matrix umgeben sind. Mit steigendem X_{Cu} nahm deren Größe zu (12 ... 30 nm), was zu rauen, hydrophoben Oberflächen mit hohen Kontaktwinkeln (102 ... 132°) führte. Es wurden Schichthärten von (2.7 ... 3.5) GPa gemessen, die mit steigendem X_{Cu} geringfügig zunahmen.

Ewald *et al.* beschichteten Grade 2 Ti-Substrate (Ø = 16 mm, d = 1 mm) mit einer Ti-Ag-Legierung in einem PVD-Prozess ^[91]. Zum Zerstäuben des Ag-Targets wurde ein Sputterprozess und zum Zerstäuben des Ti-Targets ein Arc-Verfahren bei einem Prozessdruck von 7.5 Pa genutzt. Während des Depositionsprozesses rotierte der Substrathalter mit einer Frequenz von 0.5 Hz. Die erzeugten Schichten zeigten ein X_{Ag} von (0.7 ... 9) % und eine Schichtdicke von ca. 2 µm. Die Oberflächenrauheit lag für das Ti-Substrat bei R_y = 2.8 ± 0.21 µm und stieg durch die Beschichtung auf 4.56 ± 0.80 µm (X_{Ag} = 9 %) an. Die Schichthärte lag bei ca. 200 HV10 und wurde vom X_{Ag} nur unwesentlich beeinflusst.

Die Ag-Freisetzung in PBS wurde über eine Zeit von 6 d gemessen und die PBS-Lösung täglich gewechselt. Es wurden Ag-Stoffmengenkonzentrationen von (0.5 ... 2.3) ppb für Schichten mit X_{Ag} = (0.7 ... 9) % gemessen. Als Kontrollprobe diente eine reine Ag-Schicht, die zu Ag-Stoffmengenkonzentrationen von (60 ... 100) ppb führte. Die Ag-Stoffmengenkonzentrationen nahmen über den gesamten Zeitraum geringfügig ab. Die antibakterielle Effektivität wurde anhand der Bakterienstämme *S. epidermidis* (RP62A, ATCC 25984) und *K. pneumoniae* (3091) evaluiert. Schichten mit X_{Ag} = (0.7 ... 4) % zeigten eine Reduzierung der Adhäsion von *K. pneumoniae* von (32 ... 64) %, während für die Schicht mit X_{Ag} = 9 % keine merkliche Reduzierung festgestellt wurde. Für *S. epidermidis* wurde bei allen Schichten eine deutliche Reduzierung der Bakterienadhäsion festgestellt. Sie lag zwischen 52 % bei X_{Ag} = 0.7 % und 43 % bei X_{Ag} = 9 %. Die Biokompatibilität wurde anhand von Osteoblasten und Epithelzellen in einem Verfahren nach EN ISO 10993-5 überprüft. Es wurde kein wesentlicher Einfluss auf die Vitalität der Zellen beobachtet.

Wang *et al.* beschichteten polierte 316L-Substrate mit Ti-Cu-N-Schichten ^[92]. Dazu nutzten sie einen Doppelentladungs-Sputterprozess, dessen genaue Arbeitsweise in ^[93] beschrieben ist. Das Target bestand dabei aus einer Ti-Cu-Legierung ($X_{\text{Ti}}:X_{\text{Cu}} = 88:12 \%$). Es wurde mit folgenden Depositionsparametern beschichtet:

- Prozessdruck: 30 Pa ($\text{N}_2:\text{Ar} = 1:2$)
- Targetbiasspannung: -800 V
- Substratbiasspannung: -500 V
- Depositionstemperatur: $800 \text{ }^\circ\text{C}$
- Depositionsdauer: 3 h

Es entstanden ca. $3 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Schichten mit einer ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Diffusionsschicht. Cu war hauptsächlich in den oberflächennahen Bereichen vorhanden. Die Schichtoberfläche zeigte ein homogenes, dreidimensionales Wachstum von Körnern. Die Schichthärte betrug $1030 \text{ HV } 0.025$ und lag damit unter der von reinen TiN-Schichten ($2000 \text{ HV } 0.025$), was auf den hohen Cu-Massenanteil von $w_{\text{Cu}} = 8.5 \%$ und die hohe Depositionstemperatur zurückgeführt wird. Die Schichtadhäsion ist aufgrund der gebildeten Diffusionsschicht als gut zu bezeichnen, da es bei Kratztests mit einer Diamantkegel-Spitze und einer maximalen Kraft von 90 N zu keiner sichtbaren Delamination kam. Die antibakterielle Effektivität wurde anhand des Bakteriums *E. coli* (ATCC 25922) mittels der in ^[92] beschriebenen Methode überprüft. Es wurde festgestellt, dass es nach 12 h zu einer Reduzierung der vitalen Bakterienstämme um 99.99% kommt, was auf die antibakterielle Wirkung der ϵ -Cu-Phase zurückgeführt wird.

Jamuna-Thevi *et al.* beschichteten polierte Edelstahl-Substrate ($\varnothing = 25 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$) in einem RF-Magnetronsputterprozess mit Ag-beladenem TiO_2 ^[94]. Zur Schichtdeposition dienten Ag-beladene ($w_{\text{Ag}} = 1 \%, 2 \%, 3 \%$ und 4%) Ti-Targets ($\varnothing = 85 \text{ mm}$), welche in einer Ar/O_2 -Atmosphäre ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 50:5 \text{ sccm}$, $P_a = 0.67 \text{ Pa}$) reaktiv gesputtert wurden. Die Abscheiderate betrug ($2 \dots 3$) nm/min , was zu Schichtdicken von ($800 \dots 1000$) nm führte. Im Anschluss wurden diese für 4 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ wärmebehandelt, um die Beschichtungen auszukristallisieren.

Es entstanden homogene, nanoskalige Ag- TiO_2 -Körner, deren Größe und Dichte mit steigender Depositionsdauer zunahmen. Die Kornvergrößerung wurde durch die anschließende Wärmebehandlung zusätzlich begünstigt. Untersuchungen der Ag-Freisetzung in PBS ergaben einen maximalen Ag-Stoffmengenanteil im Freisetzungsmedium in den ersten 24 h mit einer geringen Freisetzung über weitere 10 d. Insgesamt lag der freigesetzte Ag-Stoffmengenanteil aller Proben zwischen ($0.45 \dots 122$) ppb und damit über dem mindestens notwendigen Stoffmengenanteil, ab dem eine antibakterielle Effektivität auftritt (0.1 ppb), und unter demjenigen, ab dem es zu toxischen Reaktionen in humanen Zellen kommt (10 ppm). Des Weiteren lag er stets unter dem als

physiologisch normal angesehenen Ag-Stoffmengenanteil im menschlichen Blut von 200 ppb. Dabei stieg die Ag-Freisetzung erwartungsgemäß mit zunehmendem X_{Ag} der Schichten.

Zur Bestimmung der Biokompatibilität wurden die Schichten mit Mäusefibroblasten in Kontakt gebracht und deren Vitalität überprüft. Diese lag bei allen Schichten unabhängig von X_{Ag} zwischen 80 % und 100 %. Die antibakterielle Effektivität wurde anhand der Absterberate des Bakteriums *S. aureus* nach 24 h ermittelt und lag bei teilweise 99.99 %.

Song *et al.* untersuchten die Deposition Ag-beladener TiO_2 -Beschichtungen auf polierten cp-Ti-Substraten (10 mm x 10 mm x 0.5 mm) in einem reaktiven Co-Sputterprozess [95]. Zuerst wurde eine Ti-Zwischenschicht von 100 nm zur Haftverbesserung aufgebracht. Im zweiten Schritt wurde eine 200 nm dicke, chemisch gradierte Ti/O-Zwischenschicht in einem reaktiven, gepulsten DC-Magnetronsputterprozess in Ar/O_2 -Atmosphäre (O_2 -Partialdruck variabel) abgeschieden. Im dritten Schritt wurde eine 500 nm dicke TiO_2 -Schicht bei konstantem O_2 -Partialdruck synthetisiert. Auf diese wurde abschließend die Ag- TiO_2 -Nanokompositschicht im parallelen Ag-Ti-Sputterprozess abgeschieden, wobei sich der Substrathalter mit 20 rpm drehte. Der O_2 -Volumenstrom wurde zwischen 3 sccm, 10 sccm, 15 sccm und 20 sccm variiert, um seinen Einfluss auf X_{Ag} in den Schichten zu bestimmen. Das Schichtsystem war insgesamt ca. 1 μm dick.

Die in eine TiO_2 -Matrix eingebetteten Ag-Nanopartikel waren von unregelmäßiger Größe (wenige nm bis einige zig nm), die mit dem O_2 -Partialdruck variierte. Des Weiteren wurde festgestellt, dass X_{Ag} mit steigendem O_2 -Partialdruck abnahm. In Abhängigkeit der jeweiligen O_2 -Partialdrücke von 0.10 Pa, 0.34 Pa, 0.51 Pa und 0.67 Pa betrugen die Härten der Schichten 14.4 ± 0.85 GPa, 23.9 ± 3.22 GPa, 17.4 ± 1.27 GPa bzw. 17.1 ± 0.82 GPa.

Die Ag-Freisetzung in Standard-Speichelsimulanz erreichte bei allen Schichten nach ca. 17 h einen antibakteriell wirkenden Stoffmengenanteil von 0.1 ppb und betrug nach 30 h je nach X_{Ag} in den Schichten zwischen (0.16 ... 0.22) ppb. Die antibakterielle Effektivität der Schichten wurde anhand des Bakteriums *S. aureus* bestimmt. Es wurde bei allen Ag-beladenen TiO_2 -Schichten eine deutliche Reduzierung der Bakterienkolonien festgestellt. Biokompatibilitätsuntersuchungen (in vitro) an L-929 Fibroblasten ergaben keine gesteigerte Zytotoxizität, mit Ausnahme der bei einem O_2 -Partialdruck von 0.67 Pa hergestellten Probe. Dies wird von den Autoren auf eine mögliche Bildung toxischer Silberoxide aufgrund des hohen O_2 -Partialdrucks zurückgeführt.

Stranak *et al.* untersuchten den Einfluss drei unterschiedlicher PVD-Verfahren zur Deposition von Ti-Cu-Schichten auf Grade 5 Ti6Al4V-Substraten ($\varnothing = 11$ mm, $d = 2$ mm) [96-98]. Dabei handelte es sich um DC-Magnetronspattern (dc-MS), duales Magnetronspattern (dual-MS) und duales Hochleistungsimpulsmagnetronspattern (dual-HiPIMS). Der Prozessdruck betrug konstant 3 Pa und es wurde nur die Art der Zerstäubung variiert. Die Substrate wurden vor der Beschich-

tung mit Korundpartikeln gestrahlt, was zu Oberflächenrauheiten von $R_a = 2.8 \mu\text{m}$ bzw. $R_z = 19.7 \mu\text{m}$ führte.

Um den Einfluss der Ionenenergie auf den Depositionsprozess der Ti-Cu-Schichten zu untersuchen, wurde der mittlere Entladestrom beim Sputtern von Ti konstant bei $I_{m\text{Ti}} = 400 \text{ mA}$ gehalten, wohingegen der für Cu variiert wurde ($I_{m\text{Cu}} = 10 \text{ mA}, 100 \text{ mA}, 200 \text{ mA}, 400 \text{ mA}$). Der genaue Prozessaufbau ist in ^[99] beschrieben. Das Ti-Target und das Cu-Target wurden auf zwei Magnetronsputterköpfen in einem parallelen Abstand von 70 mm angebracht und der Substrathalter wurde während der Deposition mit einer Geschwindigkeit von 5 rpm gedreht.

Die Schichten enthielten neben Ti und Cu ($X_{\text{Cu}} = (10 \dots 94) \%$; Verunreinigungen nicht berücksichtigt) auch Verunreinigungen von O und C sowie TiO_x und CuO. X_{Cu} nahm im dc-MS- und dual-MS-Verfahren proportional zum steigenden Entladestrom des Cu-Targets zu, während im dual-HiPIMS-Verfahren X_{Cu} auch bei geringen Entladeströmen von $I_{m\text{Cu}} = 10 \text{ mA}$ fast 90 % betrug. Gleiches gilt für die Schichtdichten, die im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Dichten von $\rho_{\text{Ti}} = 4.5 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{\text{Cu}} = 8.9 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt werden. Dem steht jedoch eine geringere Abscheiderate in den dual-Verfahren gegenüber, die diese wirtschaftlich weniger attraktiv macht.

Die Schichten bestanden aus polykristallinem Cu in der kfz-Phase eingebettet in eine Phase aus wesentlich kleineren Ti-Partikeln. Zur Bestimmung der zeitlichen Cu-Freisetzung R_{Cu} wurden die Proben in 700 μl Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) eingelegt und die kumulative Cu-Stoffmengenkonzentration in mmol L^{-1} gemessen. Die höchste Cu-Freisetzung von 6 mmol L^{-1} wurde für die im HiPIMS-Verfahren hergestellten Schichten nach 24 h gemessen. Sie blieb über den gesamten Messzeitraum von 10 d konstant. Für die in dc-MS und dual-MS hergestellten Schichten wurden Cu-Freisetzungen von lediglich max. 0.75 mmol L^{-1} gemessen. Des Weiteren wurde die antibakterielle Effektivität anhand der Bakterien *S. epidermidis* (Stamm: RP 62A (ATCC35984)) und *S. aureus* (Stamm: ATCC 25923) bestimmt, wobei lediglich die im dual-HiPIMS-Verfahren hergestellten Schichten eine sichtbare antibakterielle Wirkung zeigten. Die Abtötung erfolgt dabei in den ersten 24 h bis 96 h. Die Unterdrückung der Biofilmbildung beider Bakterienstämme wurde ebenfalls untersucht. Dabei zeigten erneut lediglich die im dual-HiPIMS-Verfahren hergestellten Schichten einen deutlichen antibakteriellen Effekt. Es kam jedoch nach 96 h zu einem erneuten Wachstum überlebender Bakterienkolonien. Die Biokompatibilität wurde anhand des Bewuchses der Schichten mit Osteoblasten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Anfangs hohe Cu-Freisetzung der dual-HiPIMS-Schichten das Zellwachstum zunächst hemmt. Wurden die Schichten zuvor für 24 h in DMEM eingelegt, so verbesserte sich das Wachstum, da bereits ein Teil des Cu aus den Schichten ausgewaschen war. Weitere Details zu den Untersuchungsmethoden und Ergebnissen können den Arbeiten ^[96–98] entnommen werden.

Chekan *et al.* beschichteten polierte Substrate aus einer Ti1.6Al5Mo4V-Legierung mit Ag-beladenem DLC in einem gepulsten Vakuum-Lichtbogendepositionsverfahren ^[100]. In der Plasmaquelle wurden Kohlenwasserstoffe mit einer Ionenenergie von (60 ... 80) eV erzeugt. Ag wurde mittels eines DC-Lichtbogens aus einer Ag-Kathode ausgeschlagen und in die Schichten eingebaut. Dabei achteten die Autoren auf die Deposition besonders sp^3 -reicher DLC-Schichten, da eine hohe Anzahl an σ -Bindungen die Biokompatibilität der Schichten verbessert ^[101]. Es wurden Schichten mit $X_{Ag} = 3.5\%$ und 6.5% hergestellt, wobei Ag in Form von klar abgegrenzten Agglomeraten in der Schicht sichtbar wurde. Die Größe dieser Agglomerate betrug (5 ... 35) nm und nahm mit steigendem X_{Ag} zu. Die antibakterielle Effektivität wurde anhand der Bakterien-dichte des Stammes *S. aureus* (ATCC 29213) nach 24 h ermittelt. Es kam zu einer sichtbaren Reduktion vitaler Zellen ($1.07 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$) auf DLC/Ag-Schichten gegenüber unbeschichteten Ti-Proben ($2.58 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$). Die Zellproliferation von C6 Glioma-Zellen aus Ratten wurde durch die Beschichtung inhibiert.

Daniel *et al.* beschichteten 304-Substrate (10 cm x 10 cm) mit Cu-beladenem Organosilizium in einem PVD/PECVD-Hybridprozess ^[102]. Als Cu-Quelle diente ein Cu-Target auf einer Magnetronsputterquelle, welches mittels Ar bei einem Prozessdruck von 10 Pa zerstäubt wurde. Hexamethyldisiloxan (HMDSO) diente als Organosiliziumpräkursor. Dieser wurde gepulst in Frequenzen von (0.1 ... 1.8) Hz in den Rezipienten eingelassen.

Da in den Schichten auch Elemente wie O und C enthalten waren, sind die ermittelten X_{Cu} nur auf das Verhältnis zwischen elementarem Si und Cu bezogen. In den Schichten lag X_{Cu} bei (15 ... 99) % und das Cu war homogen über die Schichttiefe verteilt.

Die antibakterielle Effektivität wurde anhand des Standards JIS Z 2801:2000 ^[85] bestimmt. Diese nahm mit Reduzierung von X_{Cu} in den Schichten ab. Erst ab $X_{Cu} = 38\%$ wurde eine merkliche antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* festgestellt.

Mungkalasiri *et al.* berichten von einer Beschichtung aus nanostrukturiertem TiO_2 -Cu-Komposit und TiO_2 -Ag-Komposit auf 316L-Substraten hergestellt in einem DLI-MOCVD-Verfahren ^[103,104]. Dazu nutzten sie metallorganische Präkursoren, wie tetra-iso-Propoxid (TTIP) als Ti-Quelle und Cu-bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-Heptationat) ($Cu(TMHD)_2$) als Cu-Quelle, jeweils gelöst in Xylol. Als Ag-Quelle nutzten sie HPiv-2,2-Dimethylpropionsäure (AgPiv) gelöst in Mesitylen und Propylamin. Diese wurden zur Deposition der jeweiligen Schichten gepulst in den Verdampfer eingelassen, dort verdampft und mit Hilfe von N_2 und O_2 ($N_2:O_2 = 9:1$) als Trägergas in den Rezipienten geführt. X_{Cu} in den Schichten wurde über die Stoffmengenkonzentration von $Cu(TMHD)_2$ in der Lösung bzw. dessen Injektionsfrequenz variiert, X_{Ag} hingegen nur durch Variation der Injektionsfrequenz von AgPiv. Der Prozessdruck betrug konstant 800 Pa.

Für die TiO₂-Cu-Nanokomposite wurde eine granulare Morphologie mit kleineren Körnern als bei reinen TiO₂-Schichten ermittelt, wodurch die Oberflächenrauheit abnahm. REM-Aufnahmen zeigten homogen verteilte Ag- und Cu-Nanopartikel von (5 ... 10) nm bzw. (50 ... 250) nm Größe. Durch Reduzierung der Depositionstemperatur von 683 K auf 623 K wurde eine dichtere Struktur durch die quasiamorphe Oxidmatrix erreicht. Des Weiteren wurde mittels XRD und TEM TiO₂ in tetragonaler Struktur (Anatas) sowie Cu und Ag in metallischer Form in den Schichten nachgewiesen. Cu₂O war lediglich auf der Schichtoberfläche vorhanden. Der Zusatz von Cu führte dazu, dass die Kristallisation von TiO₂ in der Form von Rutil zunahm, was für den Zusatz von Ag nicht nachgewiesen wurde. TEM-Aufnahmen zeigten eine homogene Ag- und Cu-Verteilung über die Schichtdicke.

Die antibakterielle Effektivität der Schichten wurde anhand des Bakterienstammes *S. aureus* (CIP 4.83) nach der Norm JIS Z 2801:2000 ^[86] ermittelt. Für einen Molanteil von > 0.05 % Cu(TMHD)₂ wurde eine Effektivität von 80 % und für einen Molanteil von > 0.15 % eine von annähernd 100 % nach jeweils 24 h nachgewiesen. Diese sank nach einer Lagerung der Proben über 5 Monate auf 70 % ab. Für TiO₂-Ag-Schichten von 20 nm Dicke und einem auf Ti bezogenen $X_{Ag} > 0.015 \%$ wurde eine antibakterielle Effektivität von 20 % festgestellt, die mit steigendem $X_{Ag} > 0.02 \%$ auf 80 % zunahm. Bei 500 nm dicken Schichten wurde ab einem $0.15 \% > X_{Ag} > 0.01 \%$ eine Effektivität von 60 % nachgewiesen, die ab $X_{Ag} > 0.15 \%$ einen Wert von annähernd 100 % erreichte. Darüber hinaus kam es bei den TiO₂-Cu-Schichten zur Bildung eines Hemmhofes auf mit *E. coli* beimpften Agarplatten, was auf eine Freisetzung von Cu in das umliegende Medium schließen lässt. ICP-AES-Untersuchungen der freigesetzten Cu-Stoffmengenkonzentration stützen diese Annahme.

Saulou *et al.* beschichteten in einem MS/PECVD-Hybridprozess 316L-Substrate mit einem Organosilaziumpolymer, das Ag-Nanopartikel enthielt ^[105]. Dazu zündeten sie ein RF-Plasma in einer Ar/HMDSO-Atmosphäre, wobei das HMDSO gepulst mit einer Periode von $t = t_{on} + t_{off} = 5 \text{ s}$ in den Rezipienten eingelassen wurde. Das Ag-Target wurde mit einer RF-Leistung von 150 W (800 V Biasspannung) zerstäubt und der Substrathalter lag auf Masse. Dies führte zur Deposition von SiC_xO_yH_z-Schichten mit eingebetteten Ag-Nanopartikeln über einer Depositionsdauer von 10 min. Mit steigendem Partialdruck von HMDSO (0.21 ... 0.85 Pa) stieg auch dessen Abscheiderate, wodurch X_{Ag} in den Schichten reduziert wurde. Dies hängt auch damit zusammen, dass gleichzeitig das Ag-Target verstärkt mit einer SiC_xO_yH_z-Schicht bedeckt wurde. In XPS-Analysen wurde hauptsächlich metallisches Ag nachgewiesen.

Die Ag-Freisetzung wurde anhand einer Schicht mit $X_{Ag} = 15.2 \%$ untersucht. Innerhalb der ersten 24 h kam es zur höchsten Ag-Freisetzung mit $20.3 \pm 9.6 \mu\text{g L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Im weiteren Verlauf über 30 d blieb die gemessene Ag-Stoffmengenkonzentration im Freisetzungsmedium annähernd kon-

stant. Biologische Untersuchungen wurden von den Autoren nicht durchgeführt. In einer späteren Arbeit wurde das Langzeitverhalten der Ag-Freisetzung und die damit einhergehende Veränderung der Schichten in NaCl-Lösung näher untersucht ^[106]. Dabei wurde festgestellt, dass nach 60 d kein Ag in den oberflächennahen Schichtbereichen enthalten war.

Chen *et al.* beschichteten Ti-Substrate mit einer Ag-Hydroxylapatit(HA)-Nanokompositschicht in einem dual-Sputterprozess ^[107]. Dazu wurde ein Ag-Target und ein HA-Target in einer Ar-Atmosphäre bei einem Prozessdruck von 0.67 Pa zerstäubt. Nach der Deposition wurden die Proben für 4 h bei 400 °C auskristallisiert. w_{Ag} betrug in den Ag-HA-Schichten $2.05 \pm 0.55 \%$. Es wurde festgestellt, dass der Kontaktwinkel der HA- und Ag-HA-Schichten mit Wasser ($36.78 \pm 2.46^\circ$ bzw. $34.94 \pm 2.50^\circ$) geringer als bei den unbehandelten Ti-Proben ($44.81 \pm 1.88^\circ$) war. Zwischen den Oberflächenrauheiten wurde kein erheblicher Unterschied festgestellt (Ti: $0.240 \pm 0.035 \mu\text{m}$, HA: $0.267 \pm 0.020 \mu\text{m}$, Ag-HA: $0.276 \pm 0.014 \mu\text{m}$).

Die Bakterienadhäsion von *S. epidermidis* und *S. aureus* wurde an den Ag-HA-Schichten deutlich reduziert. Bei den unbehandelten Ti-Proben und den HA-Schichten wurde keine messbare antibakterielle Wirkung gegen *S. epidermidis* festgestellt. Die Zytotoxizität auf humane Epithelzellen (HEPM-Zellen) für 24 h zeigte keinen wesentlichen Unterschied zwischen den HA- und Ag-HA-Schichten.

2.4.2 Keramiksubstrate

Eine weitere Klasse von Biomaterialien bilden die Keramiken (Biokeramiken), die wiederum in Silikat-, Oxid- und Nichtoxidkeramik sowie Komposite unterteilt werden. Die geläufigsten Biokeramiken sind unter anderem Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Glas-Keramik, Titanoxid (TiO_2), Bariumtitanat (BaTiO_3) sowie Calciumaluminat ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) und das als Hydroxylapatit bekannte Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Letzteres ist zu 40 % in der Kalzifizierungszone von Gelenkknorpel, zu 70 % im Dentin sowie zu 95 % im Enamelum enthalten. Es bildet damit die Grundlage der Hartsubstanzen aller Wirbeltiere, weshalb es häufig als Zement zur festen Verbindung von Implantat und Knochen dient. Aufgrund ihrer chemischen Inertheit gegenüber Körperflüssigkeiten, ihrer hohen Druckstabilität und dem ästhetischen Erscheinungsbild wurden Keramiken zuerst für Zahnkronen in der Dentalmedizin eingesetzt. Ihr Einsatzgebiet hat sich im Laufe der Zeit auf weitere Anwendungsgebiete in medizinischen Pumpen sowie Knochenimplantaten ausgedehnt. Bei letzterem führt die teilweise hohe Porosität von Keramiken zu einer besonders ausgeprägten Osseointegration. Darüber hinaus haben sich Karbide bereits als Werkstoff für Implantate mit Blutkontakt, wie z. B. künstliche Herzklappen, etabliert. Ihre ebenfalls hervorragenden tribologischen Eigenschaften haben zu einer breiten Anwendung in künstlichen Gelenken als Hüftpfanne und Kugelkopf geführt. Keramikfasern werden angesichts ihrer

hohen Festigkeit und Biokompatibilität zur Verstärkung von Kompositmaterialien und in zugbeanspruchten Anwendungsgebieten, wie künstlichen Sehnen und Bändern, eingesetzt. Darüber hinaus dienen Glaskeramiken zur Herstellung okularer Prothesen. Derzeit werden resorbierbare Gitter aus Keramik zur Herstellung von temporären Strukturen oder Gerüsten für die Geweberegeneration untersucht. Der größte Nachteil von Keramiken liegt in ihrer Sprödigkeit.

Die Deposition antibakterieller Schichtsysteme auf Keramiksubstraten findet bisher wenig Beachtung, da die mechanischen und tribologischen Eigenschaften bei ihrer Anwendung im Vordergrund stehen.

2.4.3 Polymersubstrate

Da Polymere sehr wandlungsfähig in ihrer Form und präzise einstellbar in ihren Eigenschaften sind, finden sie in vielen Bereichen der Medizintechnik Verwendung. Sie werden zur Herstellung von komplex geformten Mikrobautteilen, Fasern, Textilien, Filmen sowie viskosen Flüssigkeiten genutzt. Die Eigenschaften werden maßgeblich durch den Kristallisationsgrad bestimmt. Teilweise ist es möglich, natürliche mit künstlichen Polymeren zu verbinden. Zwei Beispiele hierfür sind die Bindung von Heparin an Polymere zur Unterdrückung der Blutgerinnung oder der Einsatz von adhäsiven Cyanoacrylaten als Gewebekleber, mit denen Wunden verschlossen und Implantate fixiert werden. In der Medizintechnik finden hauptsächlich folgende, nicht resorbierbare Polymere Verwendung ^[108]:

Polyamid – Polyethylen (PE, PET) – UHMW-PE – Polypropylen – Polyacryl – PTFE – PEEK – PMMA – Polyurethan – Silikon

PTFE, ein Fluorcarbonpolymer, wird aufgrund seiner guten Hämkompatibilität als Gefäßersatz und in künstlichen Herzklappen eingesetzt ^[109]. Die künstlichen Gefäße werden aus „expanded“ e-PTFE-Fäden gestrickt, wodurch das Blut an deren Nähten koaguliert, sodass die Blutung während der Implantation zeitig gestoppt wird ^[110]. Ein Nachteil ist seine hohe Dichte gegenüber PE.

Eine weitere Erscheinungsform von PE ist UHMW-PE, welches aufgrund seiner guten mechanischen sowie tribologischen Eigenschaften in orthopädischen Implantaten, wie künstlichen Hüft- und Kniegelenken, Verwendung findet ^[111]. Durch Quervernetzung werden die Eigenschaften von UHMW-PE noch weiter gesteigert. Seine hohe Dichte wirkt sich jedoch nachteilig auf die Verarbeitbarkeit aus.

Thermoplastisches PEEK findet vermehrt Anwendung in der Orthopädie zur Substitution metallischer Implantatkomponenten bei Wirbelsäulenimplantaten und zur Bruchfixierung ^[112]. Dabei wird der Werkstoff für seine leichte Verarbeitbarkeit und dem Knochen ähnliche Steifigkeit geschätzt, die zu einer gleichmäßigen Lastübertragung auf den Knochen führt.

Ein Pulver aus PMMA wird zusammen mit einer Flüssigkeit aus MMA-Monomeren und Reaktionsbeschleunigern vermischt und polymerisiert an der gewünschten Stelle im Knochen aus ^[113]. Das Ergebnis ist eine feste und flexible Verbindung zwischen Knochen und Implantat. Gleichzeitig eignet es sich damit zur teilweisen Substitution von Knochenmaterial in Frakturen. Da es sich bei der Polymerisation um eine exotherme Reaktion handelt, muss darauf geachtet werden, dass es durch die entstehende Hitze zu unerwünschten Reaktionen (thermische Nekrose) des periimplantären Gewebes kommen kann. Zusätzlich werden Gase frei, die zu einem Materialschwund führen, verbunden mit der Bildung von Poren im Knochenzement, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften verschlechtern.

Amorphes Polyacryl eignet sich aufgrund seiner hohen Transparenz zur Herstellung medizinischer Kontaktlinsen und implantierbarer okularer Linsen sowie als Knochenzement zur Fixierung von Gelenkendoprothesen. Darüber hinaus findet es Verwendung als Zahnersatz und in Kieferprothesen, da es leicht herzustellen und gut zu färben ist.

Polyurethan findet aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften und guten Verarbeitbarkeit Anwendung als Stent oder Stützgerüst bei der Gewebekonstruktion. Des Weiteren kann es als Trägermatrix zur Anwendung in Drug-eluting Stents (DES) mit Arzneimitteln beladen werden ^[114]. Seine hervorragende Hämokompatibilität führte zu zahlreichen kardiovaskulären Anwendungen, z. B. in künstlichen Herzklappen, Venen oder Arterien ^[115].

Die Erzeugung antibakterieller Oberflächen auf polymeren Werkstoffen beruht hauptsächlich auf einer nasschemischen Modifikation. PVD- sowie CVD-Verfahren finden dagegen selten Anwendung, da Polymere unter den Einfluss eines Plasmas chemisch irreversibel verändert werden.

Pandiyaraj *et al.* beschichteten PET-Substrate mit Ag-DLC in einem PVD/PECVD-Hybridprozess ^[116]. Dabei diente Ethin als Kohlenstoffquelle, während Ag aus einem Ag-Target bei einem Prozessdruck von 3 Pa zerstäubt wurde. Es wurden Schichtdicken von (40 ... 60) nm erreicht. Die mittlere Oberflächenrauheit R_a lag bei (14 ... 18) nm und X_{Ag} in den Schichten bei (0.4 ... 0.7) %. Die Nanohärte der Schichten gegenüber dem PET-Substrat (1.8 GPa) lag nur unwesentlich höher. Der Kontaktwinkel sank durch die Beschichtung auf ca. 74° und nahm mit steigender RF-Leistung auf 85° zu.

Die antibakterielle Wirksamkeit wurde anhand des Bakteriums *E. coli* ermittelt. Dabei wurde festgestellt, dass die Bildung von Bakterienkolonien durch die Beschichtung trotz des geringen X_{Ag} merklich reduziert wurde. Außerdem wurde die Gerinnungszeit in WBCT-Tests durch die bei 150 W hergestellten Schichten im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe um 59.53 % verlängert. Ebenso wurde beobachtet, dass die Proteinadhäsion von Albumin und Fibrinogen mit steigender RF-Leistung ebenfalls stark reduziert wurde.

Aufbauend auf den Forschungsergebnissen von Hegemann *et al.* ^[117] untersuchten Balazs *et al.* die Deposition Ag-beladener Aminokohlenwasserstoffschichten (Ag/a-C:H:N) auf ein Gewebe aus PET-Fäden. Sie verwendeten einen Hybridprozess aus Plasmapolymerisation und RF-Kathodenzerstäubung ^[118]. Die Prozessvorrichtung bestand aus einer Vakuumkammer, in der zwei asymmetrische Elektroden ($\varnothing = 30$ cm und 16 cm) in einem Abstand von 50 mm angebracht waren. Die größere Elektrode wurde auf Masse gelegt und mit den Substraten bestückt, während die kleinere als Ag-Target diente. Die Prozessatmosphäre bestand aus C_2H_4 , NH_3 sowie Ar. Bei einem Prozessdruck von 10 Pa wurden Schichten bei unterschiedlichen NH_3/C_2H_4 -Volumenstromverhältnissen (4:1 und 2:1) hergestellt. Das elementare N/C-Verhältnis in den Schichten betrug für die NH_3/C_2H_4 -Verhältnisse von 4:1 und 2:1 jeweils 0.65 und 0.5. Diese blieben auch bei unterschiedlichen Sputterleistungen konstant. Des Weiteren wurde das Ag/C-Verhältnis der Schichten bei unterschiedlichen RF-Leistungen ermittelt. Es stieg mit steigender RF-Leistung von 0.1 bei beiden Schichten auf 0.2 und 0.35 bei einem NH_3/C_2H_4 -Verhältnis von 2:1 bzw. 4:1 an.

REM-Aufnahmen zeigten deutlich sichtbare Ag-Nanopartikel in einer a-C:H:N-Matrix, deren Größe mit zunehmender RF-Leistung anstieg. So nahm die Partikelgröße in den 4:1-Schichten von zunächst 55 ± 3 nm bei 25 W auf 68 ± 3 nm bei 50 W zu. Der Kontaktwinkel nahm von $63 \pm 2^\circ$ bei N-freien Schichten mit steigendem X_N ab auf $43 \pm 2^\circ$ bei einem NH_3/C_2H_4 -Verhältnis von 4:1, was zu einer hydrophilen Oberfläche führte.

Die antibakterielle Effektivität wurde anhand des Bakterienstammes *E. coli* (PHL628) untersucht. Es wurde beobachtet, dass Ag/a-C:H:N-Schichten mit $X_{Ag} = 4$ % und $X_N = 30.6$ % bzw. $X_{Ag} = 9$ % und $X_N = 24.0$ % die Adhäsion der Bakterien nach 24 h um 95 % reduzieren. Eine zusätzliche antibakterielle Wirkung durch freigesetztes Ag wurde ebenfalls festgestellt.

Martin *et al.* berichten von der Deposition einer antibakteriellen Polyimid-Beschichtung auf Polyamidfäden ($\varnothing = (15 \dots 18) \mu m$) in einem iCVD-Verfahren ^[119]. Die Schichten bestanden aus Poly(diemethylaminomethylstyrol) (PDMAMS) mit einer Dichte von 1 g cm^{-3} . Die antibakterielle Substanz sind in diesem Falle die tertiären Aminogruppen, deren Konjugatsäuren einen hohen pK_a -Wert (8 ... 8.5) aufweisen. Als Ausgangsstoff diente gasförmiges DMAMS-Monomer, welches bei 343 K verdampft und mit einem Volumenstrom von 2.0 sccm in den Rezipienten eingelassen wurde. Vor dem Eintritt in den Rezipienten wurde den DMAMS-Monomeren der gasförmige Initiator Di-tert-amylperoxid (TAP) mit einem Volumenstrom von 0.6 sccm beigegeben. Im Rezipienten angeordnete W-Filamente lieferten die nötige thermische Energie zur Aktivierung der Polymerisationsreaktion. Die Depositionsdauer wurde zwischen 24 min und 120 min variiert und der Prozessdruck betrug 26.7 Pa. Dies führte zu unterschiedlichen Depositionsdichten von bis zu $540 \mu g \text{ cm}^{-2}$, was einer Schichtdicke von ca. 516 nm entsprach.

Die antibakterielle Effektivität wurde anhand der Bakterienstämme *E. coli* (ATCC 29425) und *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) (ATCC 6633) über einen Zeitraum von 60 min unter Anwendung der Norm ASTM E2149-01 ermittelt. Ab $40 \mu\text{g cm}^{-2}$ wurde eine deutliche antibakterielle Effektivität gegen *E. coli* von $> 99.9999 \%$ im Vergleich zu einer unbeschichteten Kontrollprobe festgestellt. Bereits nach 2 min wurde die Anzahl vitaler *E. coli* Bakterien um 99.99% reduziert. Die antibakterielle Effektivität gegen *B. subtilis* stieg mit steigender Schichtdicke linear an und erreichte ab $60 \mu\text{g cm}^{-2}$ einen Wert von 99.99% . Dabei kommt es im Unterschied zu den bisher erwähnten Schichtmaterialien zu keiner Freisetzung einer antibakteriellen Substanz, allein der Kontakt der Bakterien mit der Schicht reicht aus, um diese abzutöten.

Favia *et al.* beschreiben ein Verfahren zur Beschichtung von PET-Folie (Dicke = $100 \mu\text{m}$) mit einem Nanokomposit aus Ag/Polyethylen-Oxid-Schichten ebenfalls in einem Hybridverfahren aus Plasmapolymersation und Kathodenzerstäubung ^[120]. Grundgedanke war, die Antifoulingeneigenschaften des Polyethylen-Oxids (PEO) mit den antibakteriellen Eigenschaften von Ag zu verbinden. Dazu nutzten sie eine Anordnung aus zwei asymmetrischen Elektroden zwischen denen das RF-Plasma gezündet wurde. Eine der Elektroden diente als geerdeter Substrathalter und die andere als Ag-Target. Als Prozessgas nutzten sie Ar mit variiertem Volumenstrom von ($7.5 \dots 30$) sccm und als Edukt wurde Diethylenglycoldimethylethergas ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$, DEGDME, $T_s = 162^\circ\text{C}$) mit einem konstanten Volumenstrom von 0.25 sccm in den Rezipienten eingelassen. Der Prozessdruck betrug 6.7 Pa und die RF-Leistung lag bei ($5 \dots 30$) W. Unter diesen Bedingungen wurden Ag/PEO-Schichten der Form $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ mit variablem X_{Ag} und X_{PEO} abgeschieden. Ein besonderes Augenmerk der Autoren wurde neben X_{Ag} auch auf die Ausprägung der PEO-charakteristischen Eigenschaften der Schichten gelegt, da diese mit Änderung der Prozessparameter zu denen von Kohlenwasserstoffen übergehen.

X_{Ag} in den Schichten betrug ($0.5 \dots 12.0$) % und nahm mit Steigerung des Ar-Volumenstroms und der RF-Leistung zu. Für den Anteil an PEO-Charakteristik verhielt es sich genau umgekehrt. So wurden Schichten mit $> 50 \%$ PEO-Charakter nur bei geringen RF-Leistungen und Ar-Volumenströmen und somit geringem X_{Ag} von $< 2 \%$ abgeschieden. Eine Steigerung von X_{Ag} führte zu einer drastischen Abnahme der PEO-Charakteristik.

Kontaktwinkelmessungen ergaben für Schichten ohne Ag und hohem PEO-Charakter von 76% sehr geringe Werte von $17 \pm 3^\circ$, was zu den guten Antifoulingeneigenschaften führt. Im Gegensatz dazu wurde an Ag-freien PEO-Schichten, die mit hohem Druck und hoher RF-Leistung (53.3 Pa, 30 W) hergestellt wurden und dadurch einen geringen PEO-Charakter von 24% aufwiesen, Kontaktwinkel von $92 \pm 3^\circ$ gemessen und damit hydrophober Charakter festgestellt.

HRTEM-Aufnahmen zeigten Ag-Nanopartikel mit einer Größe von $ca. 4.0 \pm 0.2$ nm, deren Größe sich mit Zunahme von X_{Ag} nicht änderte. Es wurden keine Untersuchungen zur antibakteriellen Effektivität oder Ag-Freisetzung durchgeführt.

2.4.4 Komposit- und Verbundwerkstoffsubstrate

Bestimmte Aufgaben können nicht durch ein homogenes Vollmaterial erfüllt werden. In solchen Fällen werden Komposite und Verbundmaterialien eingesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass alle Komponenten die Ansprüche an die Biokompatibilität erfüllen. Ein großes Anwendungsgebiet für solche Materialien stellen dentale Füllungen und Zemente dar. Bedenken zur zytotoxischen Langzeitwirkung von Amalgam und kosmetische Wünsche der Patienten führen zu einer zunehmenden Substitution durch Kompositfüllungen aus Kunststoff und Keramik. Diese bestehen aus einer Polymermatrix (HEMA, TEGDMA, BisGMA), in die anorganische Nanopartikel (Bariumglas oder SiO_2) eingebettet sind ^[121]. Die Nanopartikel führen zu einer höheren Steifigkeit und verbessern die tribologischen Eigenschaften, machen das Komposit jedoch auch spröde und schwächen es gegen Zugbelastungen.

In künstlichen Gelenken werden zur Erhöhung der Lebensdauer der Implantate faserverstärkte Kunststoffe, wie CF/PEEK, eingesetzt ^[122–124]. In ihnen sollen die Kohlenstofffasern das Kriechen der Polymermatrix verhindern. Die mechanischen Eigenschaften, wie E-Modul und Biegefestigkeit, werden je nach Fasergehalt etwa um den Faktor 2 erhöht. Experimente, um UHMW-PE mit Kohlenstofffasern zu verstärken, führten nicht zum Erfolg, da die Adhäsion beider Komponenten unzureichend ist ^[108,125]. Faserverstärkter Knochenzement, wie CF/PMMA, zeigt verbesserte mechanische Eigenschaften ^[126,127], findet aufgrund seiner erhöhten Viskosität des unpolymersierten Materials jedoch kaum Verwendung. Ein weiterer Ansatz ist der Einschluss von Knochenmaterial in PMMA ^[128] zur Verbesserung der Steifigkeit und Lebensdauer. Ein weiterer Aspekt ist die Resorption von Knochenpartikeln an der Kompositoberfläche, an der neues Knochengewebe des Patienten einwächst, was die Verankerung des Implantates im Knochen verbessert.

Keramiken sind spröde und weisen damit ein ungünstiges Bruchverhalten auf. Dem kann jedoch durch Einbetten von Keramiklangfasern in die Keramikmatrix in sogenannten CMC-Werkstoffen entgegengewirkt werden. Deren Anwendung als Biomaterial muss jedoch noch erforscht werden.

Bisher hat der Bereich der antibakteriellen Beschichtung von Verbundwerkstoffen in PVD- oder CVD-Verfahren in der Implantattechnik kaum Beachtung gefunden. Dies liegt daran, dass die Eigenschaften von Kompositmaterialien bisher selbst wenig erforscht sind und daher die Untersuchung ihrer mechanischen und biologischen Eigenschaften im Vordergrund steht. Ein weiterer Grund ist deren Einsatz vornehmlich im dentalen Bereich, in dem im Wesentlichen auf die mechanischen und kosmetischen Eigenschaften Wert gelegt wird.

2.4.5 Patentrecherche

Den primären Suchraum stellten die IPC-Klassen C23C-14, C23C-16 und A61 dar. Es wurde mittels folgender Suchbegriffe unter Verwendung BOOLE'scher Operatoren recherchiert:

```
((A61P0031? or A61L0101? or A61L0027-4? or A61L0027-08?) and (A61C0008? or A61B0017-58S? or A61B0017-7? or A61B0017-8?) and (C23?)) /ic or (((antibiot? or antimi#ro? or antisept? or antiinf? or antiba#ter?) and (coat? or schicht? or beschicht?)) and (A61C0008? or A61B0017-58S? or A61B0017-7? or A61B0017-8?) /ic)
```

```
ICM=(C23C0014-12? or C23C0016-26?) and (BI=(DLC or diamo? or diamantähn?) or BI=(amorph? and carbon?) or BI=(amorph? und Kohlenstoff?) and BI=(sil? or Kupfer? or copper? or me?) and BI=(filled? or gefüllt? or dotier? or dope?)) and PY=(20##)
```

Diese Operatoren ermitteln alle Patente im Bereich der antibakteriellen Beschichtungen durch PVD- und CVD-Verfahren im Bereich der Medizin und Tiermedizin. Viele Patente beschäftigen sich unter anderem mit antibakteriellen Beschichtungen von Implantaten und medizinischen Werkzeugen aus oligodynamischen Metallen (Ag, Cu). So findet sich eines zu einer antibakteriellen Beschichtung aus Me-beladenem DLC für Implantate und medizinische Werkzeuge ^[129]. Daneben gibt es Patente zu Implantatbeschichtungen, die Cu ^[130,131] oder Ag ^[132,133] enthalten und in PVD-Verfahren sowie galvanisch ^[134] und in nasschemischen Verfahren (TiO₂-Xerogel) ^[135] hergestellt werden. Ebenso findet sich ein Patent zu prothetischen Implantaten mit einer Ag-, Cu- oder Zn-beladenen osseointegrativen Beschichtung ^[136]. Eine Implantatbeschichtung mit Freisetzung von Ag-Ionen durch Anlegen einer elektrischen Spannung ist ebenfalls patentiert ^[137]. Bezogen auf medizinische Schraubenimplantate finden sich Patente zur Beschichtung von deren Verschraubungsfläche mit einer bakterizid wirkenden Metallschicht ^[138] sowie Knochenschrauben, deren gewindeloser Teil partiell mit einer Ag-Beschichtung versehen ist ^[139]. Darüber hinaus finden sich Patente zu Dentalimplantaten mit antibakteriell wirkenden Ag-Bestandteilen ^[140,141] oder mit DLC-Beschichtungen ^[142,143]. Weitere relevante Patente betreffen Depositionsverfahren von Me-DLC-Beschichtungen ^[144-151] oder beschäftigen sich mit Schichtsystemen zur kontrollierten Me-Freisetzung durch eine hydrophile Polyvinylpyrrolidon-Schicht ^[152], einer Deckschicht aus DLC ^[153] oder einer Barrierschicht aus Al, Si sowie Aluminium- oder Borosilikat ^[154].

2.5 Deposition und Eigenschaften von a-C:H:Me-Schichten

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften und Deposition amorpher, wasserstoffbeladener Kohlenstoffschichten sowie unterschiedliche Verfahren zu deren Modifikation durch den Zusatz von Metallen erläutert.

2.5.1 Strukturmodell von a-C:H

In amorphen, wasserstoffbeladenen Kohlenstoffschichten (a-C:H) treten überwiegend sp^2 - und sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffmodifikationen auf. Die Werkstoffeigenschaften von a-C:H-Schichten sind abhängig von deren Struktur, die von der relativen Stoffmengenkonzentration der sp^2 - und sp^3 -koordinierten Kohlenstoffatome und dem Wasserstoffgehalt ($X_H = 30$ bis > 50 %) bestimmt wird. Die VDI-Richtlinie 2840 empfiehlt Schichten mit $X_H > 40$ % als polymerartige, Schichten im unteren Atomprozentbereich als wasserstofffrei und solche mit besonders hohem sp^3 -Anteil als tetraedrische Kohlenstoffschichten zu bezeichnen. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten wurde von J. Robertson erarbeitet [1]. Demnach besteht amorpher Kohlenstoff aus einer sp^3 -koordinierten Matrix, in die sp^2 -gebundene Cluster eingebettet sind. Diese Cluster wiederum setzen sich aus aromatischen Ringen mit der Koordinationszahl 5 und 6 zusammen, wobei die Sechseringstruktur überwiegt. Durch den in der Schichtstruktur enthaltenen Wasserstoff treten auch polymerartige Bindungstypen, wie -CH, -CH₂ und -CH₃, auf. Die Makrostruktur des amorphen, wasserstoffbeladenen Kohlenstoffs besitzt keine Fernordnung, die Mikrostruktur jedoch eine Nahordnung durch die Kohlenstoffhybridisierung und eventuell vorhanden Wasserstoff sowie eine Ordnung mittlerer Reichweite durch das eingebettete Clusternetzwerk. Der Wasserstoff wird hauptsächlich an den Grenzen der sp^2 -Cluster sowie in der sp^3 -Matrix gebunden, wo er freie Kohlenstoffbindungen absättigt. Gleichzeitig hybridisieren in die Schicht eindringende Wasserstoffionen vorhandene sp^2 -Orbitale zu sp^3 -Orbitalen, wodurch die sp^3 -Konfiguration stabilisiert wird. Des Weiteren befinden sich Spuren von Wasserstoff als H₂ ungebunden in der Schicht.

Die unterschiedlichen DLC-Schichten lassen sich anhand der Anteile an sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff und Wasserstoff in einem Dreiphasendiagramm nach Abb. 2.2 systematisieren. Die Eckpunkte entsprechen jeweils 100 % einer Komponente. Im Diagramm wird eine Systematik zwischen den unterschiedlichen Stoffmengenanteilen an H, C(sp^2) und C(sp^3) erkennbar. Gemäß dem FCN-Modell von J. C. Angus und F. Jansen [155] wird das Verhältnis von sp^2 -Hybridisierung zu sp^3 -Hybridisierung in einer a-C:H-Schicht durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{N_{sp^3}}{N_{sp^2}} = \frac{6X_H - 1}{8 - 13 X_H} \quad (2.6)$$

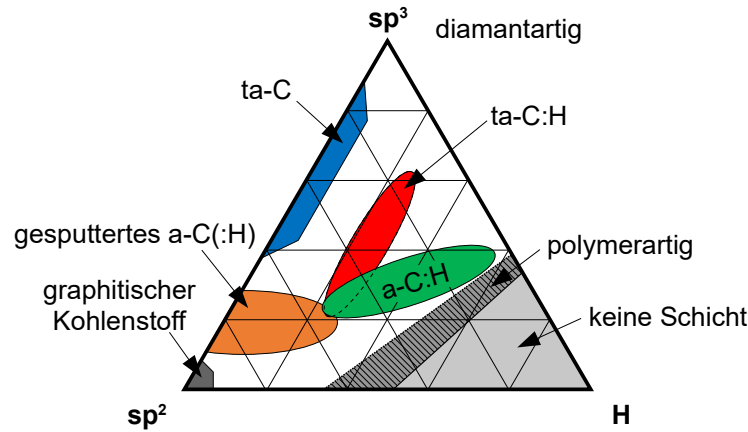


Abb. 2.2: Dreiphasendiagramm von a-C:H nach [1]

Das FCN-Modell basiert auf der Constraint-Counting-Methode von J. C. Phillips ^[156], welche ein zufälliges, amorphes, kovalentes Netzwerk beschreibt, das seine optimale Koordinationszahl und energieärmste Struktur mit minimaler Netzwerkspannung erreicht, wenn die Anzahl der Zwänge (Constraints) pro Atom gleich der Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade pro Atom ist. Bei steigendem Wasserstoffgehalt nimmt daher die sp^3 -Hybridisierung auf Kosten der sp^2 -Hybridisierung zu, da Wasserstoff nur einfach gebunden sein kann und deshalb durch Unterbrechung des Netzwerkes die Spannungen der Struktur herabsetzt. Durch die Abhängigkeiten in (2.6) wird deutlich, dass ein optimal koordiniertes Kohlenstoffnetzwerk bei einem X_H zwischen $1/6$ und $8/13$ vorliegt. Bei einem höheren Wasserstoffanteil ist das Netzwerk unterbestimmt und es kommt zur vermehrten Ausbildung von $-CH_3$ -Bindungen, die eine weitere Ausbildung von sp^3 -hybridisierten C-C-Bindungen verhindert. Bei einem niedrigeren Wasserstoffanteil ist das Netzwerk überbestimmt und rekonstruiert sich neu. Dies wurde von Grigonis *et al.* experimentell bestätigt, indem sie einen steigenden sp^3 -Anteil im Bereich von $X_H = (0 \dots 50) \%$ und einen fallenden bei $X_H > 50 \%$ feststellten ^[157].

2.5.2 Depositionstheorie und -verfahren

Die Schichten werden für gewöhnlich im PVD-, CVD- oder PECVD-Verfahren hergestellt. Über Variation der relevanten Prozessparameter lassen sich deren Eigenschaften in einem breiten Spektrum gezielt für die jeweilige später zgedachte Anwendung einstellen. Das in dieser Arbeit eingesetzte PECVD-Verfahren hat gegenüber dem üblichen CVD-Verfahren den Vorteil, dass die nötige Aktivierungsenergie der Reaktion nicht durch thermisches Heizen sondern durch das Niedertemperaturplasma zur Verfügung steht. Dies ermöglicht das Beschichten auch von temperaturempfindlichen Substratmaterialien.

Beim PECVD-Verfahren entstehen durch Zersetzung wasserstoffhaltiger Prozessgase (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , ...) unter Einsatz von Niederdruckplasmen Ionen, Radikale und Moleküle so-

wie ein gewisser Anteil atomaren, molekularen und ionisierten Wasserstoffs. Diese scheiden sich auf dem Substrat ab und lassen die Schicht aufwachsen. Da in dieser Arbeit Ethin (C_2H_2) als Präkursorgas verwendet wird, soll hier nur auf dieses näher eingegangen werden. Nach Baby *et al.* besteht das Reaktionsgas im Ethin-Plasma durch Dissoziation und Rekombination von Molekülen, Ionen und Radikalen aus in Tab. 4 genannten Spezies ^[158].

Tab. 4: Im Reaktionsgas enthaltene Ionen und neutrale Spezies sowie Radikale

Ionen	Neutrale Spezies (*Radikale)
C_2^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , C_2H^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$ $C_2H_5^+$, $C_3H_2^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, C_4H^+ , $C_4H_2^+$, $C_4H_3^+$, $C_5H_6^+$, $C_6H_8^+$	H_2 , C_2^* , CH^* , CH_3^* , C_2H^* , C_2H_2 , $C_2H_3^*$, C_2H_4 , C_4 , C_4H , C_4H_2 , C_4H_3 , $C_4H_4^*$

Welchen Anteil die einzelnen Teilchen im Plasma haben, hängt von deren individuellen Ionisations- und Dissoziationsquerschnitten durch Teilchenstoß ab. Aktiv am Schichtwachstum beteiligt sind vor Allem die Ionen sowie Radikale, insbesondere das Ethylradikal C_2H , welches nach Reaktion (2.7) im Ar/C_2H_2 -Plasma entsteht ^[159].



Untersuchungen von Vasile *et al.* zeigten, dass bei Arbeitsdrücken < 17 Pa zum Großteil das Ion $C_2H_2^+$ vorliegt ^[160]. Die Ionen werden durch das elektrische Feld \vec{E} , erzeugt durch die am Substrat angelegte Biasspannung, zum schichttragenden Substrat hin beschleunigt und besitzen dadurch eine hohe kinetische Energie. Beim Auftreffen auf die a-C:H-Schicht werden diese sofort neutralisiert, in die Schicht eingebaut, von dieser zurückgestreut und können die Schicht rücksputtern oder Atome innerhalb der Schicht versetzen ^[161]. Die genaue Wechselwirkung des Ions mit der Oberfläche wird im Wesentlichen von dessen Ladung, Energie und Masse sowie den Eigenschaften der Substratoberfläche bestimmt. Wichtige Faktoren sind die Beschleunigung des Ions im elektrischen Feld (2.8) und die daraus resultierende Auftreffgeschwindigkeit des Ions (2.9).

Q_i : Ladung des Ions

m_i : Masse des Ions

U_B : Beschleunigungsspannung

\vec{a} : Beschleunigung des Ions

v : Geschwindigkeit des Ions

$$\vec{a} = \frac{Q_i}{m_i} \cdot \vec{E}
 \tag{2.8}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot Q_i \cdot U_B}{m_i}}
 \tag{2.9}$$

Bestimmend für die Adsorption einer auftreffenden Spezies ist der Haftkoeffizient S_c , welcher je nach Definition den Anteil der adsorbierten Moleküle oder gleichbedeutend die Wahrscheinlich-

keit der Adhäsion einer auf die Oberfläche auftreffenden Spezies angibt. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit γ gibt die Möglichkeit an, dass ein Teilchen in ein nichtreaktives, flüchtiges Produkt umgewandelt wird, und r die Wahrscheinlichkeit, dass es von der Oberfläche rückgestreut wird. Die Summe aus Haftkoeffizient und Rekombinationswahrscheinlichkeit ergibt die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit β , die korrelativ zur Rückstreuwahrscheinlichkeit r ist. Es ergibt sich der Zusammenhang (2.10) ^[162].

$$r + S_c + \gamma = r + \beta = 1 \quad (2.10)$$

β ist also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Oberfläche nicht im ursprünglichen Zustand verlässt und gibt eine Obergrenze für S_c an.

Da der Haftkoeffizient ungesättigter Radikale (C_2H , C_2H_3) viel größer ist, als der von gesättigten Radikalen (CH_3) (siehe Tab. 3), hängt die Chemisorption von C_2H in wesentlich geringerem Maße von der Anzahl der freien Bindungen auf der Schichtoberfläche ab ^[163].

Tab. 5: Haftkoeffizient S_c ausgewählter Kohlenwasserstoffspezies

Kohlenwasserstoffspezies	Haftkoeffizient S_c
CH	0.26
CH ₂	0.026
CH ₃	0.001
CH ₄	0
C ₂ H	0.8
C ₂ H ₂	0
C ₂ H ₃	0.35
C ₂ H ₄	0
C	1
Ionen	1

Neutrale Spezies, wie C_2H_2 , nehmen am Schichtwachstum nicht Teil, da sie keine freien Bindungen besitzen und somit nicht chemisorbieren. Zudem verringert das verschwindende Dipolmoment des symmetrischen Moleküls die Wahrscheinlichkeit einer physikalischen Adsorption durch VAN-DER-WAALS-Kräfte. Die mit hoher kinetischer Energie auftreffenden Ionen (CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , ...) dringen in die wachsende Schicht ein oder tragen diese durch physikalisches Sputtern zu geringen Teilen wieder ab. Im Plasma enthaltener atomarer Wasserstoff reagiert ebenfalls mit der Schicht und führt zu ioneninduziertem chemischen Sputtern ^[164]. Des Weiteren brechen auftreffende ionisierte Kohlenwasserstoffe C-C-Bindungen an der Oberfläche auf, woraufhin sich Wasserstoff an diese nun freien Bindungen anlagert. Dadurch entstehen leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, die sich aus der Schicht lösen und in das Plasma zurückkehren. Der Wasserstoffanteil der Schicht hängt stark vom eingesetzten Präkursorgas und von der kinetischen Energie der

auftreffenden Ionen ab. Im PECVD-Verfahren mit wasserstoffhaltigen Prozessgasen bestehen die Ionen zum großen Teil aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen der Form $C_xH_y^+$ mit einer Masse m_i . Diese werden beim Auftreffen auf die Substratoberfläche in n einzelne Bruchstücke gespalten, wobei sich die Energie E_i des Ions auf diese nach der Beziehung (2.11) verteilt ^[165].

$$E_n = \frac{m_n}{m_i} E_i \quad (2.11)$$

Schichten mit einem Wasserstoffanteil von bis zu 50 % entstehen bei geringen Ionenenergien < 50 eV mit überwiegend sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Die Ionen dringen aufgrund ihrer geringen Energie nicht in die Schicht ein, sondern lagern sich an der Oberfläche an. Da sie eine sehr weiche Struktur aufweisen ($H_{ind} < 10$ GPa), wird das Material auch graphitähnlicher amorpher Kohlenstoff genannt. Die dichtesten und härtesten a-C:H-Schichten wurden experimentell mit Ionenenergien im mittleren Bereich von etwa (80 ... 150) eV erreicht. Sie weisen einen hohen sp^3 -Anteil auf, da die Ionen durch ihre hohe Energie tief in die Schicht eindringen. Dieser Vorgang wird *Subplantation* genannt.

Durch das von Lifshitz *et al.* ^[166] erstmals vorgestellte und von J. Robertson auf Kohlenstoffschichten erweiterte Subplantationsmodell ^[1] kann der Einfluss der molekularen Struktur von a-C:H auf dessen mechanische Eigenschaften genau beschrieben werden. Unter dem Begriff *Subplantation* versteht man demnach die Implantation von Teilchen unter einer Schicht- oder Substratoberfläche. J. Robertson entwickelte daraus ein Modell zur quantitativen Beschreibung der Erhöhung des sp^3 -Anteils für a-C:H-Schichten. Der wesentliche Gedanke dabei ist, dass durch direkte oder indirekte Subplantation in die Schicht eindringende und während eines sogenannten *thermal spike* nicht relaxierten Teilchen eine lokale Dichteerhöhung $\Delta\rho/\rho$ bewirken. Diese stabilisiert die sp^3 -Hybridisierung in der Kohlenstoffmatrix. Höhere Ionenenergien von > 180 eV bewirken eine erneute Erhöhung des sp^2 -Anteils in der Schicht, da nur ein kleiner Teil der Energie für die Penetration der Oberfläche und das Deplatzen von Wasserstoff und anderen Molekülen notwendig ist. Der Großteil der Energie wird während des Abbremsens in Wärme umgewandelt. Nach dem *thermal spike* relaxiert die Struktur und die lokalen Druckspannungen werden wieder abgebaut. Dies führt zu einem Anstieg der thermodynamisch bevorzugten sp^2 -Konfiguration und dadurch weicheeren, graphitischen Schichten.

Auch Wasserstoffionen haben einen wesentlichen Einfluss auf das Schichtwachstum. Sie sind in der Lage an der Oberfläche freie Bindungsstellen zu schaffen, indem sie mit einem Wasserstoffatom der Schicht zu molekularem Wasserstoff (H_2) reagieren. Ebenso sind sie in der Lage sich an eben diese freien Bindungsstellen anzulagern. Der so angelagerte und in den chemisch adsorbierten Radikalen enthaltene Wasserstoff wird mit in die Schicht eingebaut. Einzelne Wasserstoffio-

nen dringen zudem aufgrund ihrer geringen Größe tief in die Schicht ein und reagieren dort mit eingebautem Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff. Dieser diffundiert entweder aus der Schicht oder bleibt als ungebundener Wasserstoff in dieser zurück. Die Abb. 2.3 gibt einen Überblick über die an und in der Schichtoberfläche stattfindenden Wachstumsprozesse.

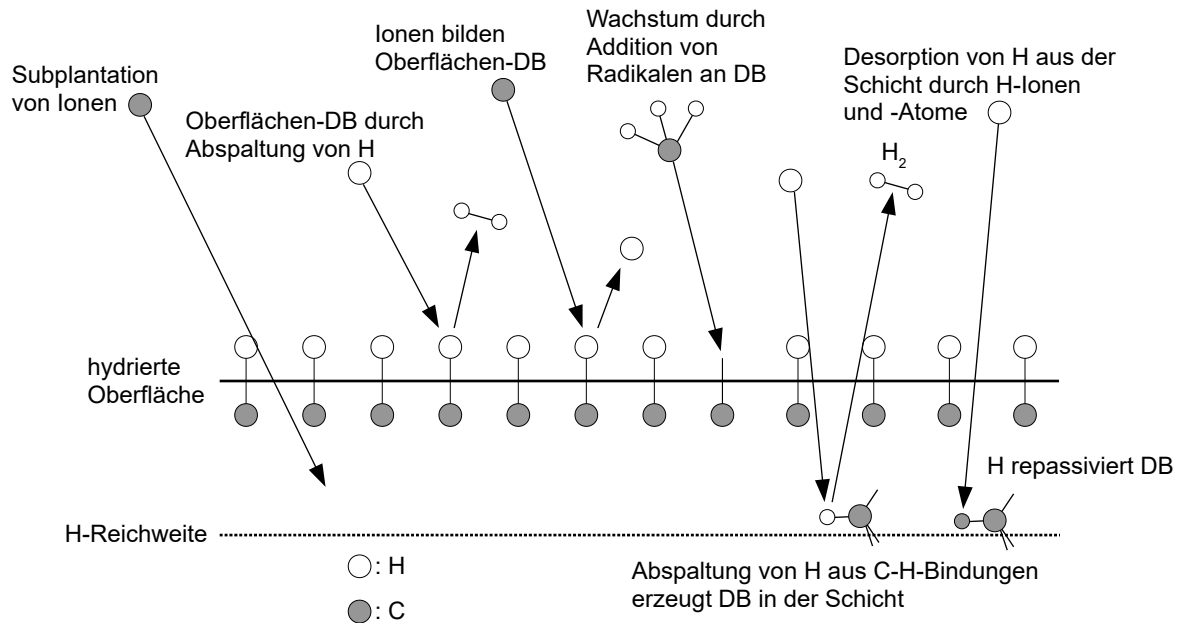


Abb. 2.3: Schichtwachstumsprozesse von a-C:H nach ^[1] (DB: dangling bonds)

Die Entstehung der in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Clusterstrukturen und die damit zusammenhängenden chemischen Mechanismen sind noch immer unbekannt. Der bisher vielversprechendste Ansatz ist, dass die dem Ionenfluss ausgesetzte Schicht beim Wachstum durch das kalte Substrat abgeschreckt wird. Dies führt dazu, dass das metastabile Netzwerk eingefroren wird. Dieser Vorgang wird auch als *Quenching* bezeichnet ^[167].

Im Allgemeinen besitzen harte a-C:H-Schichten hohe intrinsische Spannungen aufgrund des hohen Anteils an sp³-Hybridisierung. Diese Spannungen nehmen mit steigender Schichtdicke zu, bis diese delaminiert ^[1,168]. Um dickere a-C:H-Schichten herzustellen, können diese mit anderen Elementen modifiziert bzw. gefüllt werden, die diese Spannungen abbauen ^[4,5,80]. Es wird vermutet, dass es durch das Einbringen der Fremdatome in die a-C:H-Matrix zu einer Verzerrung der Winkel und Längen der atomaren Bindungen kommt, was zur verstärkten Bildung von sp²-Bindungen führt ^[169–172]. Dies verringert wiederum die intrinsischen Spannungen.

2.5.3 Modifikation von a-C:H durch den Zusatz von Metallen

DLC-Schichten können durch den Zusatz von Metallen für die verschiedenen Anwendungsgebiete in der Luftfahrt, Automobilindustrie, Mikroelektronik, optischen Industrie und Medizin optimiert werden. Zur Deposition finden Hybridverfahren, wie Elektronenstrahlverdampfen/Sputtern^[173], Lichtbogenverdampfen mit Metallkathoden^[174], Ionenplattieren/Sputtern^[175], Plasma-Immersions-Ionenimplantation^[176], Laserablation^[177,178], PECVD/Sputtern und Modifikationen dieser, Anwendung. Das Sputtern erfolgt entweder durch reine Metalltargets in einem Ar/Kohlenwasserstoff-Gasgemisch^[90,179,180] oder C-Me-Mischtargets^[181]. Auch Sputterverfahren mit einem Cu-Target in reiner C₂H₂-Atmosphäre wurden bereits untersucht^[182]. Diese Nanokomposite haben unter anderem die Verschleißminderung durch Reduzierung des Reibkoeffizienten, die Steigerung der Schichtadhäsion durch Reduzierung von inneren Spannungen der Schicht, die Erhöhung der Biokompatibilität oder die Beeinflussung der elektrischen sowie optischen Eigenschaften zum Zweck. Dabei liegen Karbidbildner, wie Cr, Ti oder W, je nach Stoffmengenanteil als in der a-C:H-Matrix gelöste Atomcluster oder als eingebettete Metallkarbidphasen vor^[173]. Auch stäbchenförmige Co-Atomcluster wurden bereits beschrieben^[183]. Graphitisierende Metalle, wie Cu, Al, Co oder Ni, liegen stets in ersterer Form vor^[80,90,184–186].

Zur Verbesserung der Verschleißigenschaften werden hauptsächlich Karbidbildner eingesetzt. Geringe Stoffmengenanteile an Cr reduzieren die intrinsischen Spannungen von DLC-Schichten, ohne Einfluss auf die tribologischen und mechanischen Eigenschaften zu nehmen^[173,174]. Die gleichen Resultate erhält man durch den Zusatz geringer Mengen Ti, W, Mo oder Nb und der daraus resultierenden Bildung oben genannter Phasen^[187]. Dadurch werden die guten Verschleißigenschaften der Schicht durch verbesserte Adhäsion gesteigert und das bei gleichzeitiger Steigerung der Temperaturstabilität^[175]. Nachteil ist jedoch eine erhöhte Fressneigung^[188].

Der Einsatz von < 2 nm dünnen DLC-Schichten mit einer atomar glatten Oberfläche ermöglicht in der Mikroelektronik einen geringeren Abstand zwischen Laufwerks Oberfläche und Aufzeichnungskopf von Festplattenspeichern. Dadurch kann die Speicherkapazität für longitudinale Schreibvorgänge auf bis zu 200 GB/inch² erhöht werden. Ebenfalls treten hier die hervorragenden Verschleiß- und Korrosionseigenschaften des DLC in den Vordergrund^[189]. Durch die Zugabe von Co werden die magnetischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst, was a-C:H:Co-Schichten für den Einsatz in Magnetspeichervorrichtungen in der Mikroelektronik interessant macht^[183].

In der optischen Industrie finden DLC-Schichten durch ihre guten Eigenschaften, wie IR-Transparenz, geringe Bandlücke und hohe Härte, vermehrt Einsatz. Des Weiteren werden sie als Dekoration, Phasenverschiebungsmaske oder zur Farbdarstellung auf Anzeigen durch Elektrolumines-

zenz verwendet. Ihre Anwendung als Halbleiter in der Photovoltaik durch den Zusatz von P wird ebenfalls erforscht ^[190]. Dadurch soll eine kostengünstigere Herstellung von Solarzellen im Gegensatz zu denen auf Siliziumbasis möglich werden. Gegenstand der Forschung sind gezielte Einflussnahme auf die Gitterdefekte und die Modifikation von DLC durch den Zusatz von Metallen. Siliziumsolarzellen werden mit reinen und N-beladenen, antireflektierenden DLC-Filmen beschichtet, um deren Brechungsindex und Adsorptionskoeffizienten zu reduzieren.

Neben den genannten Anwendungen können Metalle, wie Ag, Cu oder Ti, die a-C:H-Schichten mit neuartigen antibakteriellen Eigenschaften ausstatten. Die Deposition solcher modifizierter a-C:H:Me-Schichten durch Verwendung einer Prozesskombination aus Kathodenzerstäubung und PECVD (RF-PVD/PECVD-Hybridprozess) soll in dieser Arbeit untersucht werden.

2.5.4 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung, in der englischsprachigen Literatur *Sputtern* genannt, ist ein physikalischer Erosionsprozess an der Oberfläche eines Festkörpers, aus der unter Beschuss mit energiereichen Ionen Teilchen herausgelöst werden. Beim Sputtern werden diese energiereichen Edelgasionen (hauptsächlich Argon) in einem Plasma erzeugt.

Plasmaentladung

Vom Plasmazustand der Materie spricht man in der Physik, wenn ein makroskopisch insgesamt elektrisch neutrales Vielteilchensystem vorliegt, das jedoch auf atomar-molekularer Ebene so viele freie elektrische Ladungsträger enthält, dass deren elektromagnetische Wechselwirkung untereinander oder mit äußeren elektrischen, magnetischen oder gravitativen Feldern und Kombinationen derselben die Systemeigenschaften maßgeblich bestimmt. Ein teilweise ionisiertes Plasma besteht aus insgesamt drei Spezies (Ionen, Elektronen, Neutralteilchen) und kann durch deren Teilchendichten (n_i , n_e , n_n), Temperaturen (T_i , T_e , T_0) und räumliche Struktur, insbesondere Ladung und Ströme bzw. elektrische und magnetische Felder, charakterisiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten hochfrequenzangeregten Plasmen im Druckbereich von (0.1 ... 2) Pa zählen mit ihren niedrigeren Ionisationsgraden zu den in technischen Anwendungen häufig eingesetzten Niedertemperaturplasmen. Ihr Ionisationsgrad ξ_i liegt bei (10^{-7} ... 10^{-4}) in kapazitiv gekoppelten HF-Plasmen ^[191,192] und (10^{-4} ... 10^{-1}) in mikrowellenangeregten ECR-Plasmen ^[193] mit druckabhängigen Elektronendichten von (10^{14} ... 10^{18}) m⁻³. Des Weiteren treten in ihnen hauptsächlich Neutralteilchen und einfach geladene Ionen auf, sodass die Bedingung der Quasineutralität $n_e \approx n_i = :n$ formuliert werden kann. Anders als in Hochtemperaturplasmen liegt in Niedertemperaturplasmen grundsätzlich kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den genannten Teilchengruppen vor. Aufgrund dessen muss in solchen Plasmen zwischen der Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchentemperatur ($k_B T_e$, $k_B T_i^+$, $k_B T_i^-$, $k_B T_n$) unterschieden werden.

$k_B T_e$ beträgt in hochfrequenzangeregten Plasmen typischerweise (1 ... 10) eV ^[194]. $k_B T_i$ liegt mit typischerweise (0.01 ... 0.1) eV ein bis zwei Größenordnungen niedriger im Bereich der Raumtemperatur (25 meV) ^[191,195]. Allgemein gilt für solche Plasmen aufgrund der höheren Masse der Ionen und Neutralteilchen im Gegensatz zu den Elektronen $k_B T_n \leq k_B T_i \ll k_B T_e$. Die Energieverteilung ergibt sich aus der thermischen Bewegung der Teilchen, aufgrund der es zu Richtungsänderungen (elastische Stöße) sowie Impuls- und Energieaustausch der Wechselwirkungspartner (inelastische Stöße) kommt.

Transport- und Kollisionsprozesse

Auf diese Weise entsteht im Wesentlichen der Teilchentransport in einem Plasma. Daneben kommt es auch zu heftigeren, strukturändernden (zerstörenden oder aufbauenden) Stößen. Beim Wirkungseintrag in ein Hochfrequenzplasma sind die elastischen Stöße von entscheidender Bedeutung. Sie bestimmen Plasmaparameter, wie Mobilität, Diffusionskoeffizienten und die Hochfrequenzleitfähigkeit eines Plasmas. Durch inelastische Stöße werden die Elektronen und die für den Beschichtungsprozess essenziellen Ionen sowie angeregten Atome und Moleküle erzeugt. Die Tab. 6 gibt einen Überblick über die wichtigsten Stoßprozesse in einem Niederdruckplasma. Diffusionsprozesse werden für gewöhnlich durch Dichte- und Temperaturgradienten hervorgerufen, wobei diese Teilchenbewegung durch Stoßprozesse der Teilchen untereinander und mit dem Hintergrundgas limitiert wird. Dies drückt sich in den Parametern der mittleren freien Weglänge λ_f und Stoßfrequenz ν aus. Um diese Größen quantitativ zu erfassen, ist ein mikroskopisches Bild eines Stoßprozesses notwendig, das durch einen Wirkungsquerschnitt gemäß der Art der Wechselwirkung beschrieben wird. Die Größe des Ionisationsgrades ξ_i kann durch quantitative Beschreibung der Erzeugungs- und Vernichtungsraten von Ionen bestimmt werden.

Tab. 6: Häufigste Erzeugungs- und Verlustprozesse in Niederdruckplasmen

Erzeugungsprozesse		Verlustprozesse	
$e + A \rightarrow e + A$	elastische Streuung	$e + A^+ + W \rightarrow A + W$	Oberflächenkombination
$e + A \rightarrow e + A^*$	Anregung	$A + B + W \rightarrow AB + W$	Oberflächenrekombination
$e + A \rightarrow 2e + A^+$	Ionisation	$e + AB^+ \rightarrow A + B$	dissoziative Rekombination
$e + A \rightarrow A^-$	Anlagerung		
$e + AB \rightarrow e + A + B$	Dissoziation		
$e + AB \rightarrow e + A + B^*$	dissoziative Anregung		
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Ladungsaustausch		
$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$	Penning-Ionisation		
$A + BC \rightarrow AB + C$	chemische Reaktion		

Die erzeugten energiereichen Edelgasionen werden in einem elektrischen Feld in Richtung der Kathode, die gleichzeitig das Sputtertarget ist, beschleunigt und lösen nach den nachfolgend dargestellten Prinzipien Teilchen aus der (Festkörper-) Targetoberfläche heraus. Beim Auftreffen eines Teilchens auf die Festkörperoberfläche werden, abhängig von dessen Art und kinetischer Energie, unterschiedliche Prozesse ausgelöst ^[196,197]:

- Lösung von Teilchen (positiv, negativ, neutral) aus der Festkörperoberfläche nach einzelnen oder mehreren elastischen Stößen zwischen einfallenden Ionen und Festkörperatomen (Zerstäubung)
- Emission von Sekundärteilchen in inelastischen Stößen – hauptsächlich Elektronen – durch direkten Impulsübertrag oder durch den AUGER-Effekt bei der Neutralisation rückgestreuter Ionen (erforderlich zur Erhaltung der Plasmaentladung)
- Emission von Photonen durch rückgestreute, gesputterte oder angeregte Teilchen in inelastischen Stößen
- Veränderung der Festkörperstruktur an der Oberfläche und (reaktive) Implantation der einfallenden Teilchen
- Rückstreuung und Neutralisation eines kleinen Anteils der einfallenden Ionen

In Abhängigkeit von einer bestimmten Mindestenergie des auftreffenden Ions¹ löst dessen Impulsübertrag zu den Festkörperatomen eine Stoßkaskade aus. Hat ein Oberflächenatom oder ein Nachbaratom nach weiteren Stößen mit Nachbaratomen noch ausreichend Energie, um das Oberflächenpotential² zu überwinden, und dazu einen Impulsvektor, der vom Festkörperinneren fortweist, kann es aus dem Festkörper herausgelöst werden ^[191]. Mit zunehmender Ionenenergie (bis ca. 500 keV) steigt die Zahl der gestoßenen Festkörperatome während einer Kaskade und es kommt zu einem Anstieg der Sputterausbeute. Mit weiter zunehmender Ionenenergie werden diese tief in den Festkörper implantiert, wodurch deren Energie die Oberflächenatome nicht mehr erreicht und es zu einem Abflachen der Sputterausbeute kommt. Sowohl durch Einwirkung hochenergetischer Ionen als auch bei sehr hohen Ionenstromdichten treten thermische Spitzen auf ^[198]. Dabei werden die Projektile kurz unter der Festkörperoberfläche implantiert und bewirken innerhalb eines geringen Volumens eine Umordnung der Atome, die zu einem kurzzeitigen, lokalen Temperatur- und Druckanstieg führt.

1 (20 ... 50) eV, je nach Bindungsenergie und Masse der Oberflächenatome ^{[191] S. 308}

2 entspricht der Sublimationsenergie U_0 des Festkörpermateriale und liegt typischerweise bei (2 ... 8) eV

Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung wird das elektrische Feld von einem Magnetfeld überlagert. Durch dieses Magnetfeld werden die Elektronen auf eine Zykloidenbahn über der Targetoberfläche gezwungen. Dort ionisieren sie zusätzliche Edelgasteilchen und sind damit für eine Erhöhung der Plasma- und damit Ionendichte direkt über der Targetoberfläche verantwortlich. Hier soll kurz das Grundprinzip eines kreisförmig planaren Magnetrons erläutert werden, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird.

Hinter dem kreisförmigen Target wird ein äußerer Ringmagnet sowie mittig ein weiterer Magnet entgegengesetzter Polung angebracht. Wie in Abb. 2.4 angedeutet, bewirkt das Magnetfeld eine Gyration der Ladungsträger um ein Führungszentrum, welches sich entlang der Feldlinien bewegt. Der Gyrationradius geladener Teilchen beträgt

$$r = \frac{mv_{\perp}}{q |\vec{B}|}, \quad (2.12)$$

wobei v_{\perp} die Geschwindigkeitskomponente des beobachteten Teilchens vertikal zum Magnetfeld \vec{B} beschreibt. m und q sind Masse bzw. Ladung des Teilchens. Die senkrechte Überlagerung des elektrischen Feldes mit dem Magnetfeld erzeugt wiederum eine Drift des Führungszentrums senkrecht zu beiden Feldern. Die Geschwindigkeit v_D der $E \times B$ -Drift beträgt ^{[191] Kap. 4.1, S.90}

$$\vec{v}_D = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (2.13)$$

und ist unabhängig von Ladung, Masse und Geschwindigkeit des beobachteten Teilchens, womit die Driftrichtung von Elektronen und Ionen identisch ist. Aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes treten zusätzlich zur $E \times B$ -Drift noch die Gradientendrift (\vec{v}_{Gr}) mit der kinetischen Energie $E_{kin,\perp}$ infolge der Bewegung senkrecht zu den magnetischen Feldlinien und die Krümmungsdrift (\vec{v}_{Kr}) mit der kinetischen Energie $E_{kin,\parallel}$ aufgrund der lokalen Krümmung der magnetischen Feldlinien R_B auf ^{[191] Kap. 4.3, S.110}.

$$\vec{v}_{Gr} = \frac{E_{kin,\perp}}{q |\vec{B}|^3} (\vec{B} \times \nabla |\vec{B}|) \quad \vec{v}_{Kr} = \frac{2 E_{kin,\parallel}}{q B^2 R_B^2} (\vec{R}_B \times |\vec{B}|) \quad (2.14)$$

Alle drei Driftformen addieren sich aufgrund der Ladungsabhängigkeit der beiden letztgenannten Driftarten nur für Elektronen verstärkend. Diese sind aufgrund ihrer geringen Masse und damit Trägheit laut Gleichung (2.12) stärker an das Magnetfeld gekoppelt als die Ionen, wodurch ein effektiver Einschluss der Elektronen in der Nähe der Targetoberfläche erreicht wird. Dieser führt zu einer erhöhten Ionisierungsrate im Einschlussbereich und es bildet sich der sogenannte Plasmatorus aus. Da die Ionen nur schwach durch das Magnetfeld beeinflusst werden, wird das Tar-

get in diesem Bereich besonders intensiv abgetragen und es bildet sich der für Magnetronen charakteristische radiale Erosionsgraben aus (Abb. 2.4).

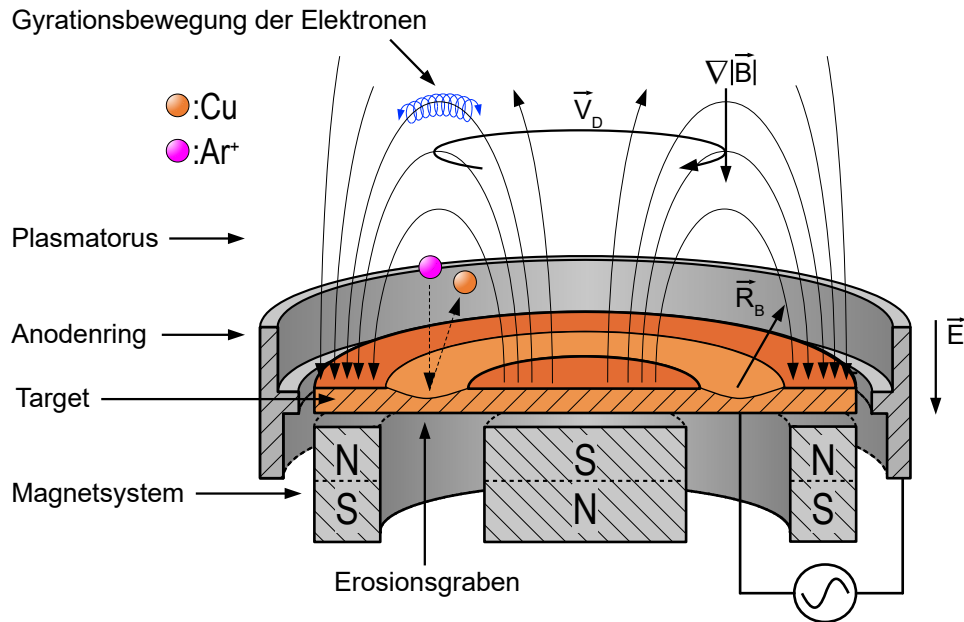


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau eines planaren, balancierten Magnetrons

Einzelne Magnetronen werden vorrangig zum Zerstäuben elektrisch leitfähiger Targets (Metall oder leitfähige Keramik) und zum Herstellen leitfähiger Schichten genutzt. Wird dabei zwischen dem Target (Kathode) und der Anode eine Gleichspannung angelegt, so wird vom *DC-Magnetronsputtern* gesprochen. In Beschichtungsprozessen kommt es beim Einsatz chemisch reaktiver Gase zur Abscheidung isolierender Schichten auf den Elektroden. Dies würde bei Gleichspannungsentladungen zu Instabilitäten infolge von elektrostatischen Durchbrüchen (Bogenentladungen) an Randschichten oder zum Erlöschen der Plasmaentladung führen. Bogenentladungen stören nicht nur den Prozess, sondern schädigen auch Target und Anode. Dieser Schwierigkeit kann in der industriellen Plasmatechnik unter anderem mit der Verwendung sogenannter RF-Plasmen mit einer Frequenz von typischerweise 13.56 MHz begegnet werden. Diese Frequenz liegt weit unterhalb der Plasmafrequenz, die für ein RF-Plasma mit einer Ionenkonzentration von $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ca. 900 MHz beträgt. Zum Betrieb einer RF-Entladung sind zum Erreichen gleicher Leistungen geringere Spannungen an den Elektroden notwendig als für Gleichstromentladungen, da die Leistungseinkopplung in diesem Fall nur zu einem kleinen Anteil an den ohmschen DC-Strom zwischen den Elektroden gebunden ist. Das Plasma wird im Wesentlichen durch den Verschiebungsstrom geheizt, was zu höheren Ladungsträgerdichten führt. Des Weiteren können RF-Plasmen gegenüber Gleichstromentladungen bei geringeren Arbeitsdrücken betrieben werden. Die Leistungseinkopplung kann dabei auf kapazitivem und induktivem Wege stattfinden. Der in dieser Arbeit untersuchte Prozess nutzt ein kapazitiv gekoppeltes RF-Plasma.

2.6 Diffusionsmechanismen

Das in dieser Arbeit zu entwickelnde Schichtsystem soll zwei grundlegende, jedoch auch widersprüchliche Aufgaben erfüllen. Die erste ist die Unterbindung der Diffusion von Metallionen aus dem Substrat in das umliegende Gewebe. Die erste DLC-Schicht fungiert somit als Diffusionsbarriere. Die zweite Aufgabe besteht im genauen Gegenteil, nämlich der Freisetzung von Metallionen aus der DLC-Schicht aufgrund von Diffusion und Desorption ^[199]. Beide Mechanismen sollen hier kurz erläutert werden. Grundsätzlich werden die grundlegenden Diffusionsmechanismen durch das erste und zweite FICK'sche Gesetz mathematisch beschrieben.

2.6.1 Fick'sche Gesetze

erstes Fick'sches Gesetz

Sei $c_A(x,t)$ die Stoffmengenkonzentrationsverteilung von A-Atomen in der binären, isotropen AB-Legierung entlang der x-Achse zum Zeitpunkt t, so ergibt sich für die Teilchenstromdichte $J_A(x,t)$ gemäß dem ersten FICK'schen Gesetz der Zusammenhang

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A v_D, \quad (2.15)$$

wobei D_A der Komponentendiffusionskoeffizient ist. Der erste Term in Gleichung (2.15) korreliert mit der Stromdichte, die durch die BROWN'sche Molekularbewegung der Atome hervorgerufen wird. Da Sprünge von A-Atomen zwischen zwei benachbarten Netzebenen in die positive und negative x-Richtung gleich wahrscheinlich sind, entsteht eine messbare Stromdichte nur aufgrund einer unterschiedlichen Belegungsdichte der Netzebenen mit Atomen. Dabei ist der Diffusionsstrom proportional zum Konzentrationsgradienten $\partial c_A / \partial x$ entgegen der Diffusionsrichtung. Der zweite Term wird als Driftterm bezeichnet und berücksichtigt die mittlere Driftgeschwindigkeit v_D aufgrund einer Triebkraft. Eine Erweiterung stellt die NERNST-PLANCK-Gleichung dar, die ebenfalls in der Plasmaphysik zur Behandlung der Diffusion von ionischen Spezies Verwendung findet.

zweites Fick'sches Gesetz

Im instationären eindimensionalen Fall ergibt sich mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für Massenerhaltung aus dem ersten FICK'schen Gesetz die Diffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right). \quad (2.16)$$

Damit stellt sie eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar. Für eine detaillierte Diskussion der Gesetze sei auf die Literatur in ^[200] Kap. 2.1 verwiesen.

2.6.2 Freisetzungskinetik antibakterieller Substanzen aus DLC

Gemäß dem Ziel, eine Beschichtung zu entwickeln, die zum einen die biokompatiblen Eigenschaften von DLC mit den bioaktiven Eigenschaften von Cu verbindet, muss das Cu in bestimmter Stoffmengenkonzentration aus der Schicht freigesetzt werden. Laut C. Zietz und R. Bader werden je nach Implantateinsatz unterschiedliche Cu-Freisetzungsprofile gewünscht. Im präventiven Einsatz der Beschichtung auf einem Revisionsimplantat bei einzeitigem oder zweizeitigem Wechsel wird z. B. eine hohe Cu-Freisetzung am ersten Tag gewünscht, welche antibakteriell wirkt. Dies wäre bei einer Cu-Stoffmengenkonzentration von $(5 \dots 6) \text{ mmol L}^{-1}$ der Fall. Anschließend ist eine Reduktion auf $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ bis Tag 10 erwünscht. Ab diesem Zeitpunkt sollte es zu keiner Cu-Freisetzung mehr kommen, um ein ungestörtes Knochenwachstum zu ermöglichen. Bei Implantaten für den dauerhaften Einsatz soll Cu zur Prävention möglicher Infektionen dienen, die körpereigenen Zellen dabei jedoch nicht schädigen. Daraus ergibt sich eine Cu-Freisetzung in nicht zytotoxischer Stoffmengenkonzentration von $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ für die ersten zwei Tage nach der Implantation. Anschließend sollte es erneut zu keiner Cu-Freisetzung kommen, um ein ungehindertes Knochenwachstum zu ermöglichen. Spacer, die ein Implantat für den temporären Einsatz bei Infektionen nach Entfernung eines primären Implantates (zweizeitiger Wechsel) darstellen, erfordern eine langanhaltende Cu-Freisetzung, welche in den ersten 10 d eine antibakterielle Cu-Stoffmengenkonzentration von $(5 \dots 6) \text{ mmol L}^{-1}$ ermöglicht. Danach ist eine regelmäßige Freisetzung bis zu 60 d erwünscht, die bei ca. $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ und damit unter der zytotoxischen Dosis liegt.

Die Abb. 2.5 stellt die erforderliche Cu-Freisetzung für die genannten Anwendungen graphisch dar. Es wird deutlich, dass bei der Höhe der Cu-Freisetzung ein Kompromiss aus ausreichender antibakterieller Wirkung und geringer Zytotoxizität gefunden werden muss.

Ein detailliertes Modell der Freisetzungskinetik metallischer Ionen aus einer DLC-Matrix existiert bisher nicht. In der Literatur wird meist eine anfangs starke Me-Freisetzung aufgrund von oberflächennahen Desorptionsprozessen beschrieben ^[94,201].

Folgende Schichteigenschaften sind als Einflussfaktoren auf die Freisetzung denkbar:

1. Porosität und damit Durchlässigkeit der Oberfläche für Ionen
2. Größe der Me-Nanopartikel und damit das Oberflächen/Volumen-Verhältnis
3. Stoffmengenanteil an Me-Atomen im Schichtabschnitt
4. die Dicke und Struktur von Diffusionsbarriereschichten

Des Weiteren wird die Cu-Freisetzung im periimplantären Bereich von der Löslichkeit der Spezies im umgebenden Medium, der Bildung von Passivierungsschichten sowie eventuellen Cu-Ionen-Senken, wie Bakterien und Proteinkomplexen, beeinflusst ^[66,202].

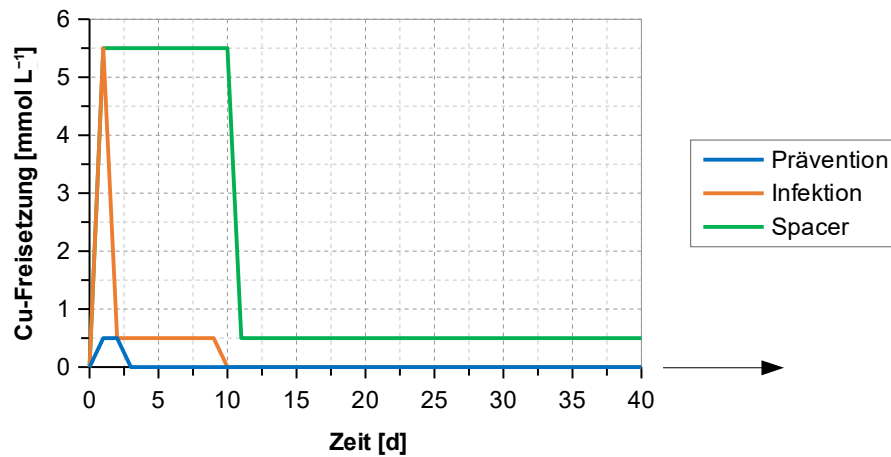
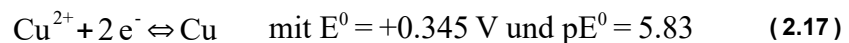
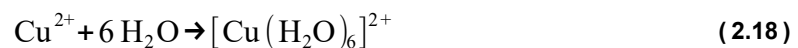


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des erforderlichen zeitlichen Verlaufs der Cu-Freisetzung für relevante temporäre oder permanente orthopädische Implantate nach C. Zietz, R. Bader, OUK, Universität Rostock

Der Übergang von Cu-Ionen an der S/L-Grenzfläche Oberfläche/Medium wird durch das elektrochemische Gleichgewicht bestimmt. Gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe hat das Redox-Paar des Elements Cu folgende Eigenschaften:



Daraus ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu $\log K^+ = -12.36$. Cu-Ionen bilden in wässrigen Lösungen Hexaaquakupfer-Komplexe in der Form



mit einer Komplexbildungskonstante von $\log K^+ = 1$. Die diffusionsbedingte Freisetzungsgeschwindigkeit der antibakteriellen Spezies in einer Lösung kann mit der NOYES-WHITNEY-Gleichung (2.19) beschrieben werden [203].

$$\frac{dSt}{dt} = A \cdot D \cdot \frac{(C_s - C)}{L} \quad (2.19)$$

$\frac{dSt}{dt}$ = Menge antibakterieller Substanz, die pro Zeiteinheit in Lösung geht (Lösungsrate)

A = effektive Kontaktfläche zwischen Schicht und Freisetzungsmedium

D = Diffusionskoeffizient der antibakteriellen Substanz im Freisetzungsmedium

C_s = Konzentration der antibakteriellen Substanz in der Diffusionsschicht um den Festkörper

C = mittlere Konzentration der antibakteriellen Substanz im Freisetzungsmedium

L = Dicke der Diffusionsschicht

3 Verfahren und analytische Methoden

3.1 Schichtdeposition und Substrate

Zur Schichtdeposition finden insgesamt drei verschiedene Plasmaverfahren Anwendung, die alle in einer Laboranlage realisiert sind:

Haftschiicht	→	(reaktives) DC-Magnetron Sputtern
a-C:H-Diffusionsbarriere	→	Magnetron-RF-PECVD
a-C:H:Cu	→	RF-PVD/PECVD-Hybridprozess

Die Deposition der Schichtsysteme erfolgt in einem Hochvakuum-Laborsystem *PLS 500* (BALZERS) mit einem Rezipientenvolumen von $V_R = 123.625$ L. In diesem wird durch eine Anordnung aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe der Basisdruck auf $p_B = 2.0 \cdot 10^{-3}$ Pa reduziert. Der Rezipientendruck wird mittels eines *Transducer Typ 979B* (MKS) überwacht. Im Bereich $p \geq 1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa wird der Druck über ein MicroPIRANI-Vakuummeter gemessen und ab $p < 1.0 \cdot 10^{-3}$ Pa übernimmt dies ein Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter. Die Druckregelung im Bereich von (0.1 ... 10) Pa erfolgt über ein Regel-Butterfly System *61248-PAGG* (VAT).

Die Prozessgase werden oberhalb des Substrathalters in den Rezipienten eingeleitet. Die einzelnen Gasflüsse werden mittels Massenflussregler *1259C* und Steuergerät *147C* (MKS) geregelt.

Das Substrat wird an einem drehbaren Substrathalter angebracht, der von der Gehäuseerdung isoliert ist und an dem über einen Schleifkontakt eine Substratbiasspannung angelegt werden kann. Diese Biasspannung wird von einem *THCP 1400-3500* DC-Generator (F.U.G. ELEKTRONIK) ($U_{\max} = 3.5$ kV, $I_{\max} = 400$ mA) erzeugt. Die Kammerwände sowie die Elektroden liegen auf Masse. Als Sputterquellen kommen ein *PPS 90* sowie zwei *PPS 50* Magnetrons (VON ARDENNE) mit Dunkelfeldabschirmung und Plasmaschirm zum Einsatz. Zwei Sputterquellen und der Plasmaätzter werden von kapazitiv angekoppelten RF-Generatoren des Typs *CESAR 133* (DRESSLER) ($f = 13.56$ MHz, $P_{\max} = 300$ W) angesteuert. Über ein Anpassungsnetzwerk mit Matchboxen des Typs *Variomatch VM 1000* wird der Ausgangswiderstand der RF-Generatoren ($R = 50 \Omega$) an die Impedanz der Plasmaentladung angepasst. Eine dritte Sputterquelle wird durch einen *TruPlasma 3005* DC-Generator (HÜTTINGER ELECTRONIC) ($P_{\max} = 5$ kW, $U_{\max} = 800$ V, $I_{\max} = 12.5$ A) betrieben.

Folgende Ausgangsmaterialien wurden zur Schichtsynthetisierung genutzt:

- Ti-Target ($\varnothing = 50$ mm, 99.9 % Reinheitsgrad)
- Cu-Target ($\varnothing = 50$ mm, 99.99 % Reinheitsgrad)
- Ar-Gas (99.9999 % Reinheitsgrad)
- C_2H_2 -Gas (99.5 % Reinheitsgrad)

Bei den Substraten handelt es sich um 2 mm dicke Plättchen aus Ti6Al4V (Ti Grade 5) mit einem Durchmesser von 10 mm. Ihre Oberfläche ist durch aufeinanderfolgendes Schleifen mit SiC-Papier abnehmender Korngröße und Diamantpulver versetzt mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung auf eine mittlere Rautiefe von $R_z = 0.25 \mu\text{m}$ poliert. Die polierten Proben wurden vor jedem Depositionsprozess einem dreistufigen Reinigungsprozess unterzogen. Dieser umfasst das Reinigen in einem beheizten ($T = 60^\circ\text{C}$) Ultraschallbad aufeinanderfolgend in Trichlorethylen, Aceton sowie Methanol für jeweils 10 min. Anschließend werden die Proben im Rezipienten für 15 min bei 250 W ($\sim 1 \text{ kV}_{\text{bias}}$) und einem Druck von 1 Pa in Argon-Atmosphäre plasmageätzt. Durch dieses Vorgehen soll eine ausreichende Reinigung von Partikeln, organischen Verunreinigungen und Oxidschichten sichergestellt werden. Der Rezipient wurde vor jedem Prozessbeginn auf $p = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ evakuiert und mit Argon gespült.

3.2 Prozesscharakterisierung

Die Schichteigenschaften werden durch die Prozessparameter während des Depositionsvorgangs definiert. Daher ist es von erheblicher Bedeutung, den Prozess zu analysieren und zu charakterisieren, um daraus Zusammenhänge für das Schichtwachstum abzuleiten. Die verwendeten Methoden und deren Motivation sollen in diesem Abschnitt erläutert werden.

3.2.1 Quadrupol-Massenspektrometrie

Zur Analyse der Zusammensetzung des Restgases im Rezipienten wird ein Quadrupol-Massenspektrometer des Typs *H200F* (INFICON) verwendet. Als Quadrupol wird der elektrische Analysator bezeichnet, der eine Anwendung der PAUL-Falle darstellt. Zunächst werden in einer Ionenquelle gebildete Ionen in einem statischen elektrischen Feld geringer Spannung ((5 ... 15) V) beschleunigt und passieren durch eine Lochblende entlang der z-Achse den Zwischenraum vier parallel liegender Stabelektroden, die den Quadrupol bilden. Die sich gegenüberliegenden Elektroden befinden sich jeweils auf gleichem Potential, demzufolge an zwei benachbarten Elektroden eine positive und an den anderen beiden eine negative Gleichspannung anliegt. Zusätzlich wird der Gleichspannung zwischen benachbarten Elektroden ein hochfrequenter Wechselspannungsanteil (ca. 108 Hz) überlagert, der zwischen den Elektrodenpaaren um 180° phasenverschoben ist. Das entstehende Potential Φ in der Nähe der z-Achse wird durch die Gleichung (3.1) beschrieben und bewirkt, dass die eintreffenden Ionen auf eine oszillierende Trajektorie gezwungen und nach ihrer Masse und Ladung selektiert werden.

$$\Phi(x, y, z, t) = (U + A \cos(\omega t)) \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (3.1)$$

Dabei ist U das Potential der angelegten Gleichspannung, A und ω die Amplitude bzw. Winkel-

frequenz der überlagerten Wechselspannung und r der Radius des Quadrupols. Die Bewegungsgleichungen der Ionen lauten damit:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{(m_i r_0^2)} (U + V \cos(\omega t)) x = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{e}{(m_i r_0^2)} (U + V \cos(\omega t)) y = 0 \quad (3.2)$$

Diese entsprechen in dimensionsloser Form den MATHIEU'schen Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} (a_x + 2 q_x \cos(2\tau)) x = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2 y}{d\tau^2} (a_y + 2 q_y \cos(2\tau)) y = 0 \quad (3.3)$$

Durch Vergleich mit den Gleichungen (3.2) erhält man die Parameter a und q ^{[204] Kap. 4.4, S. 164.}:

$$a_x = -a_y = \frac{4 z e U}{m_i \omega^2 r_0^2} \quad \text{und} \quad q_x = -q_y = \frac{2 z e A}{m_i \omega^2 r_0^2} \quad (3.4)$$

Aus der Proportionalität von a und U bzw. q und A ergibt sich das Verhältnis $a/q = 2 U/A$. Die Parameter a und q beschreiben dabei die Beziehung zwischen dem Ion mit der Masse m und z Elementarladungen e und den Eigenschaften des Quadrupols. Für die Differentialgleichungen ergeben sich so zwei Arten von Lösungen. Eine Lösung führt zu in x - und/oder y -Richtung exponentiell anwachsenden Trajektorien, was zu einer instabilen Flugbahn des Ions führt, woraufhin dieses mit einer Elektrode kollidiert und dort neutralisiert wird. Für Teilchen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis ergibt sich eine Lösung mit endlichen Amplituden der Oszillation, was zu einer stabilen Trajektorie führt, woraufhin diese das Wechselfeld durchlaufen. Somit wirkt der Quadrupol als Tiefenpass-Massenfilter in y -Richtung für Teilchen, deren Masse größer ist als die des Teilchens auf stabiler Trajektorie und als Hochpass-Massenfilter in x -Richtung für solche kleinerer Masse. Das Scannen eines Massenbereiches erfolgt also durch Variation der Parameter des elektrischen Feldes, wie Höhe der Gleichspannung und der Amplitude des Wechselfeldes bei konstanter Frequenz. Durch die direkte Proportionalität von m zu U und A wird mit der Erhöhung des Spannungsverhältnisses ein lineares Massenspektrum erhalten. In der Praxis wird die Gleichspannung von 0 V bis $\pm 250 \text{ V}$ variiert und die beiden Wechselspannungen von $(0 \dots 1500) \text{ V}$ linear erhöht.

Die auf einen Detektor auftreffenden Ionen bilden einen Ionenstrom, dessen Signal verstärkt und mittels angeschlossener Software zur Zählrate oder zum Partialdruck umgerechnet wird. Die Auflösung von Quadrupol-Massenspektrometern ist über den Messbereich variabel und nimmt mit steigender Ionenmasse zu. Für eine möglichst hohe Auflösung (typischerweise $R = (1000 \dots 4000)$) muss der Schnitt zwischen Arbeitsgerade und stabilem Bereich der MATHIEU'schen Differentialgleichungen sehr klein sein. Dies ist der Fall für $U/A \approx 0.1678$. Wird dieser Wert überschritten, so sind alle Ionen instabil.

3.2.2 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein Verfahren der Atomspektroskopie und kann zur quantitativen und qualitativen Elementaranalyse von festen, flüssigen und gasförmigen Proben eingesetzt werden. In Sputterprozessen finden sich im Plasma zum großen Teil Neutralteilchen des zerstäubten Materials, da die Energie zum Sputtern eines Materials für gewöhnlich sehr viel niedriger ist, als die zur Ionisation. Ist die Energiezufuhr jedoch groß genug, kommt es teilweise zur Ionisation der zerstäubten Neutralteilchen.

Die Elektronen in Atomen und Ionen lassen sich durch externe Energiezufuhr, wie z. B. durch Überführung in den Plasmazustand, aus den Orbitalen des Grundzustandes E_n in Orbitale mit höherer Energie E_k anregen. Bei der Rückkehr in einen niedrigeren Energiezustand emittieren diese angeregten Teilchen, entsprechend dem Abstand der Energieniveaus der Orbitale im Atom oder Ion, elektromagnetische Strahlung in Form eines Photons. Da diese Energiedifferenz für jedes Atom und Ion, basierend auf seiner spezifischen Elektronenkonfiguration, charakteristisch ist, erhält man ein diskretes Linienspektrum.

Dies lässt sich durch die BOHR'sche Frequenzbedingung ausdrücken:

$$\Delta E = E_k - E_n = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad E_k > E_n \quad (3.5)$$

h : PLANCK'sches Wirkungsquantum

ν : Frequenz des emittierten Photons

c : Lichtgeschwindigkeit

λ : Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung

Um diese Linien zu detektieren, muss das aufgezeichnete Spektrum durch Dispersionselemente, wie Prismen oder Gitter, in seine diskreten Linien aufgespalten werden. Dazu dienen in dieser Arbeit Spektrometer des Typs *EPP2000* (STELLARNET INC.), die mit Beugung an einem Gitter arbeiten. Sie besitzen spezielle planare, holographische, aberrationskorrigierte Gitter, wodurch Streulicht minimiert und die Instrumentstabilität verbessert wird. Es wird jeweils ein Spektrometer zur Messung des UV-VIS- und des VIS-NIR-Bereichs³ verwendet. Die von den Ionen emittierten Photonen werden in einer Kollimatorlinse gebündelt, die über zwei Lichtwellenleiter mit den Spektrometern verbunden ist.

3 UV-VIS: (190 ... 600) nm; VIS-NIR: (550 ... 840) nm

3.3 Schichtcharakterisierung

Zur Untersuchung der mechanischen, chemischen, morphologischen und kristallographischen Eigenschaften der erzeugten a-C:H- und a-C:H:Cu-Schichten, werden verschiedene Verfahren angewendet, deren Prinzipien in diesem Abschnitt näher erläutert werden.

3.3.1 Strukturaufklärung und chemische Analyse

Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Schichtoberfläche wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs ZEISS AURIGA COMPACT verwendet. Bei diesem Abbildungsverfahren wird ein Objekt mit einem gebündelten und durch Magnetspulen fokussierten Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster abgerastert. Zur Darstellung werden Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt genutzt, die in Detektoren registriert werden und zu einer hohen Tiefenschärfe führen.

Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt. Hierzu dient in einfacheren Geräten eine Glühkathode aus einem haarnadelförmig gebogenen Draht aus Wolfram oder einem LaB₆-Kristall. Wird dieser erhitzt, kommt es zur Emission von Elektronen, die in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von (8 ... 30)kV im Vakuum auf das Objekt beschleunigt werden. In aufwendigeren Geräten findet die Technik der Feldemission Anwendung. Dabei tunneln Elektronen durch Anlegen einer sehr hohen elektrischen Spannung aus der Spitze einer Feldemissionskathode heraus. Es wird zwischen kalter und thermischer Feldemission unterschieden. Bei ersterer treten die Elektronen aus einer feinen Wolframspitze alleine durch das Anlegen der hohen elektrischen Spannung aus, bei letzterer wird eine SCHOTTKY-Kathode (im ZEISS AURIGA COMPACT verwendet) zusätzlich leicht beheizt. Die thermische Feldemission hat den Vorteil der höheren Strahlintensität und der definierteren Geschwindigkeit der Elektronen. Dadurch wird auch bei niedriger Beschleunigungsspannung eine besonders gute Bildqualität erzeugt.

Die Rasterung der Objektoberfläche durch den Primärelektronenstrahl erfolgt zeilenweise, während das zurückkommende Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf einem Bildschirm dargestellt wird. Nachdem alle Zeilen des Bildes abgetastet wurden, beginnt die Rasterung erneut am oberen Bildrand.

Im Wesentlichen werden zwei Kontrastarten zur Darstellung genutzt, der Sekundärelektronenkontrast und der Rückstreuелеktronenkontrast. Die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts entstehenden Sekundärelektronen (SE) haben eine Energie von wenigen eV und werden von einem sogenannten Inlense- sowie EVERHART-THORNLEY-Detektor erfasst. Sie stammen aufgrund ihrer geringen Energie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden die Topographie des Objektes ab, da in tieferen Schichten emittierte Sekundärelektronen das Objekt nicht verlassen können. Die Auflösung wird fast nur

durch den vergleichsweise kleinen Strahldurchmesser bestimmt und ist bei SE-Bildern sehr hoch (wenige nm).

Der effektive Sekundärelektronenbildkontrast setzt sich aus Flächenneigungs-, Kanten- und Abschattungskontrast zusammen. Zu beachten ist das zu untersuchende Material, da durch Ablösung der SE und eine fehlende Erdung elektrisch isolierende Materialien positiv aufgeladen werden und so die Ablösung weiterer Elektronen unterbunden wird. Sie erscheinen daher dunkler als z. B. Metalle. Im Allgemeinen werden Materialien mit hoher Dichte heller dargestellt als solche mit einer geringeren Dichte. Ein Inlense-Detektor zeigt mehr Materialkontrast, während ein EVERHART-THORNLEY-Detektor durch seine seitliche Positionierung eher zur Darstellung von Topographien geeignet ist.

Das zweite Abbildungsverfahren, der Rückstreuelektronenkontrast, wird aus den zurückgestreuten Primärelektronen gebildet, die typischerweise eine Energie von einigen keV aufweisen. Die mittlere Ordnungszahl des Materials bestimmt die Intensität des Signals. Zudem sorgen schwere Elemente für eine starke Rückstreuung, weshalb diese Bereiche hell erscheinen. Bereiche mit leichten Elementen erscheinen hingegen dunkel. Daher wird der Rückstreuelektronenkontrast auch als Materialkontrast bezeichnet und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung der Elemente und Materialien in einem Bild. Auch hier ist zu beachten, dass der effektive Kontrast durch die Topographie der Probenoberfläche (Flächenneigung, Abschattung, Aufladung,...) beeinflusst wird, was fälschlicherweise Materialinhomogenitäten vortäuschen kann. Die Größe des Anregungsvolumens hängt neben dem Material der Probe stark von der Beschleunigungsspannung ab. Bei 20kV ergibt sich eine Auflösung von etwa 1 μm , weshalb die Bilder eine schlechte Auflösung haben. Um dies zu verbessern, sind inzwischen technische Lösungen bekannt, die den Rückstreuelektronenkontrast auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen ($> 1 \text{ keV}$) zur Bild Darstellung nutzbar machen. Durch das kleinere Anregungsvolumen erhält man zudem eine deutlich bessere Ortsauflösung ^[205].

Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Ein Sonderverfahren des REM stellt die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) dar, bei der die Probe ähnlich einem REM gerastert durchstrahlt wird. Dies ermöglicht die Analyse der Nanostruktur von Festkörpern. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, werden aus einer Kathode Elektronen im Vakuum thermisch oder mittels Feldemission auf typischerweise (100 ... 300) kV beschleunigt und durch ein Kondensatorlinsensystem auf die Präparatenebene fokussiert. Auf diese Weise werden, je nach Ordnungszahl der enthaltenen Atome und der Höhe der Beschleunigungsspannung, Probendicken von wenigen nm bis zu einigen μm durchstrahlt. Je höher die Ordnungszahl und niedriger die Beschleunigungsspannung, desto dünner muss das Ob-

jekt sein. Das in dieser Arbeit verwendete RTEM ist eine Zusatzfunktion des im vorherigen Abschnitt beschriebenen REM, weshalb die Beschleunigungsspannung auf 30 kV begrenzt ist. Der durchstrahlbare Probenbereich ist demnach nur wenige nm dick.

Beim Durchgang der Elektronen durch die zu untersuchende Probe erfahren diese eine Änderung ihrer Bewegungsrichtung in Form einer RUTHERFORD-Streuung oder passieren diese ungehindert. Die durch elastische Stöße gebeugten Elektronen verlassen die Probe unter demselben oder einem nur geringfügig gestreuten Winkel und ohne Energieverlust. Sie werden Hellfeldelektronen genannt und treffen auf einen Detektor auf der optischen Achse des Mikroskops unterhalb der Probe, in dem ein für jeden Rasterpunkt zugeordneter Helligkeitswert erzeugt wird. Die stark gestreuten Elektronen, die durch inelastische Stöße an Bewegungsenergie verloren haben, bilden die Gruppe der Dunkelfeldelektronen und werden im RTEM-Detektor in einem konzentrisch um die optische Achse des Mikroskops angeordneten Detektor registriert. Sie erzeugen unter anderem auch Röntgenstrahlen und AUGERElektronen, die zur weiteren Materialanalyse in z. B. einem angeschlossenen EDX-Verfahren detektiert werden. Die so erzeugten RTEM-Bilder entstehen durch einen Phasenkontrast. Dieser resultiert aus den Phasenunterschieden der Elektronen, wobei die Probe die atomare Auflösung gewährleisten muss. Verantwortlich dafür ist deren Beugung in unterschiedliche Richtungen beim Passieren der verschieden gelegenen Gitteranordnungen der Kristallphasen in der Probe, wobei der Beugungswinkel von der Wellenlänge der Elektronen und den kristallographischen Parametern der Probe abhängt ^[205].

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der synthetisierten Schichten wird die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) angewendet. Sie ist eine Messmethode der Materialanalytik, in der die Atome der Probe durch einen fokussierten Elektronenstrahl einheitlicher Energie im Vakuum angeregt werden. Diese senden infolge der energetischen Anregung Röntgenstrahlen einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aus, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung.

Durch den Stoß mit einem freien, energiereichen Elektron wird ein im Atom gebundenes Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen und verlässt das Atom oder geht auf ein höheres Atomorbital über. Dazu muss auf das gestoßene Elektron mindestens die Energie übertragen werden, die zur Anregung auf ein noch unbesetztes Atomorbital notwendig ist. Häufig ist diese jedoch größer als die Bindungsenergie des Elektrons an das Atom. Da sich das Atom nun in einem energetisch instabilen Zustand befindet, wird die so entstandene Lücke sofort durch ein Elektron aus einem höheren Atomorbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz des Elektrons – typischerweise in der Größenordnung (100 ... 10000) eV – wird in Form eines Röntgenquants frei,

welches charakteristisch ist für den Übergang und das Atom, also das Element. Exemplarisch sei hier die Energiedifferenz von $\text{Cu-K}_\alpha \approx 8000 \text{ eV}$ und $\text{C-K}_\alpha \approx 270 \text{ eV}$ genannt.

Je nachdem aus welcher höheren Schale das Elektron stammt und auf welchem Energieniveau (Schale) die Lücke aufzufüllen ist, sind für jedes Element verschiedene Übergänge erlaubt. Daher findet die Einteilung der Röntgenquanten in Linien der K_α , K_β , L_α, \dots -Serie statt. Die Lage der Linie im Spektrum entspricht der Energie der Röntgenlinie und ist ein Indikator für das jeweilige Element. Die Ausprägung der Linie hängt von der Stoffmengenkonzentration des Elements in der Probe ab. Den kontinuierlichen Untergrund des EDX-Spektrums bildet die Röntgenbremsstrahlung. Sie entsteht durch Abbremsung von Elektronen im COULOMBfeld der Atomkerne [206]. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug während der Messungen 20 kV und die gemessenen Röntgenspektren wurden mit der eZAF-Methode ausgewertet.

Röntgendiffraktometrie

Um Informationen über die Kristallstruktur der in den a-C:H:Cu-Schichten enthaltenen Cu-Nanopartikel zu erhalten, wird das Verfahren der Röntgenbeugung (XRD) angewendet. Dieses Prinzip beruht auf der physikalischen Tatsache, dass die Wellenlänge von Röntgenstrahlen im Bereich der Atomabstände in einem Kristall liegt (1 pm ... 10 nm). Die Atome wirken daher auf diese wie Beugungszentren in einem dreidimensionalen Beugungsgitter, indem sie die Wellen an ihren Elektronenhüllen beugen und zum Interferieren bringen. Die Interferenz der Röntgenstrahlen in einem Kristall ist durch die dreidimensionalperiodische Anordnung der Elementarzellen im Kristallgitter diskret. Dieser Vorgang wird kohärente Streuung genannt. Dabei regt der monochromatische Primärstrahl die Elektronenhüllen der Gitteratome zu Schwingungen an, wodurch jedes zu einer sekundären Strahlungsquelle wird und eine kugelförmige Sekundärwelle derselben Wellenlänge abstrahlt. Es besteht also eine feste Phasenbeziehung zwischen Primär- und Sekundärwelle. Formal kann dies auch als Reflexion der Röntgenstrahlen (Teilchenwellen) an Netzebenen angesehen werden. Je nach Atomabstand ergeben sich für die gebeugten Wellen unterschiedliche Gangunterschiede und es kommt in bestimmten Winkeln zu destruktiver oder konstruktiver Interferenz. Diese Winkel werden durch die BRAGG-Gleichung (3.6) mit den Abständen bestimmter Netzebenen des Kristalls in Beziehung gesetzt.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\Theta) \quad (3.6)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls mit dem die Probe bestrahlt wird, d_{hkl} der Abstand der Netzebenen, n die Ordnung der Interferenz und Θ der Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft und konstruktive Interferenz entsteht.

Der aus der Röntgenröhre austretende Strahl ist divergierend. Zur Identifikation kristalliner Sub-

stanzen wird in Röntgendiffraktometern häufig das Fokussierungsprinzip in Form einer BRAGG-BRENTANO-Geometrie angewendet. In der Messanordnung befinden sich Röhrenfokus, Probenmittelpunkt und Detektorspalt auf einem Fokussierungskreis, dessen Radius mit zunehmendem Beugungswinkel kleiner wird. In dieser BRAGG-BRENTANO-Geometrie erfüllen nur Kristallite mit Netzebenen parallel zur Probenoberfläche die Beugungsbedingung. Die durch konstruktive Interferenz entstandene Strahlung wird von einem Detektor registriert. Dabei messen Röntgende- tektoren lediglich die Intensität der Strahlung.

Für orthorhombische Systeme lässt sich der Netzebenenabstand d_{hkl} durch folgende Gleichung mit den MILLER'schen Indizes als Kristallflächennormale (hkl) in Verbindung setzen:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}}} \quad (3.7)$$

Für **kubische**, **tetragonale** und **hexagonale** Kristalle mit dem Gitterparameter a vereinfacht sich die Gleichung (3.7) zu:

$$d_{\text{kub,hkl}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}; d_{\text{tet,hkl}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^2 l^2}}; d_{\text{hex,hkl}} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^2 l^2}} \quad (3.8)$$

Setzt man die Netzebenenabstandsgleichung für z. B. ein kubisches System in die BRAGG'sche Gleichung (3.6) ein und quadriert, so erhält man

$$\sin^2(\Theta) = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.9)$$

Der rechte Teil der Gleichung stellt das Produkt aus einem konstanten Faktor $\lambda^2/4a_0^2$ und einer ganzen Zahl ($h^2+k^2+l^2$) dar ^[207]. Sind die MILLER'schen Indizes und d bestimmt, so kann aus Tabellenwerten in sogenannten *Powder Diffraction Files* die dazugehörige Substanz ermittelt werden. Um Messdaten aus dem Schichtsystem ohne großes Untergrundsignal zu erhalten, wird die Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall (GI-XRD) genutzt. Durch einen besonders flachen Einfallswinkel ($< 3^\circ$) der Röntgenstrahlung zur Probenoberfläche dringt die evaneszente Welle nur schwach in das Material ein.

Das genutzte Röntgendiffraktometer ist ein *D8 DISCOVER* (BRUKER) und arbeitet mit einer Cu-Anode als Röntgenquelle sowie einem Halbleiterdetektor. Die Emission der Röntgenstrahlen wurde nicht monochromatisiert, lediglich die Cu- K_β -Linie ($\lambda_{\text{Cu-}K_\beta} = 1.3922 \text{ \AA}$) wurde durch eine Ni-Folie gefiltert. Das Emissionsspektrum bestand aus Linien der Wellenlänge $\lambda_{\text{Cu-}K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\text{Cu-}K\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ mit $\lambda_{\text{Cu-}K\alpha 1}/\lambda_{\text{Cu-}K\alpha 2} = 0.5$.

Die Röntgendiffraktometrie wird mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA durchgeführt. Der untersuchte Beugungswinkelbereich beträgt $(20 \dots 80)^\circ$ und der Einfallswinkel des Röntgenstrahls 0.25° zur Probenoberfläche. Die erhaltenen Diffraktogramme werden unter Verwendung der Software *Diffrac.EVA* ausgewertet.

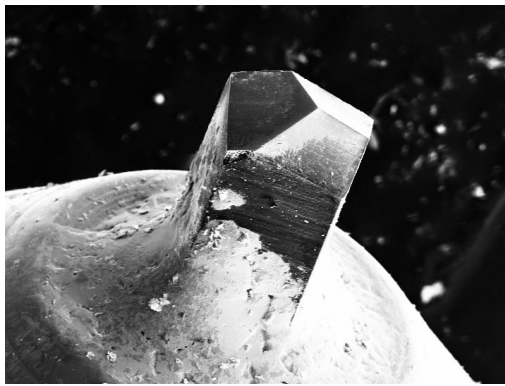
Rasterkraftmikroskopie

Um die Oberflächentopographie sowie die atomaren Kräfte an der Oberfläche auf der Nanometerskala zu erfassen, wird das Verfahren der Rasterkraftmikroskopie (AFM) genutzt. Dabei wird während der Abtastung eine an einer Blattfeder (Cantilever) befestigte nanoskopisch kleine Nadel zeilenweise in einem definierten Raster mittels Piezostellelementen über die Oberfläche einer Probe geführt. Durch die unterschiedliche Oberflächentopographie und die vorherrschenden atomaren Kräfte wird die Nadel an der Blattfeder positionsabhängig unterschiedlich stark ausgelenkt. Die messbaren atomaren Wechselwirkungskräfte bestehen zum einen aus anziehenden, langreichweitigen VAN-DER-WAALS- und Kapillarkräften und zum anderen aus Abstoßungskräften aufgrund des quantenmechanisch begründeten PAULI-Prinzips und der COULOMB-Kraft der Kernladung. Letztere tritt bei zunehmender Überlappung der Elektronenhüllen in den Vordergrund. Das LENNARD-JONES-Potential beschreibt die Überlagerung all dieser Kräfte.

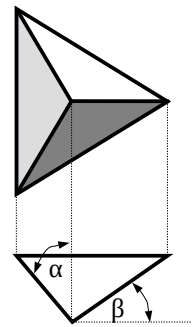
Die Auslenkung der Nadel wird unter anderem mittels des Lichtzeigerprinzips erfasst, indem ein auf den Cantilever gerichteter Laserstrahl auf einen Photodetektor reflektiert wird. Indem die Auslenkungen bzw. die Kräfte punktwise aufgezeichnet werden, entsteht eine digitale Abbildung der Probenoberfläche, wobei jeder Messpunkt einer bestimmten physikalischen oder chemischen Messgröße entspricht. Die Auflösung der Abbildung wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Nadelspitze bestimmt, welche in der Regel $(10 \dots 20)$ nm beträgt. Dies ermöglicht je nach Rauheit der Probenoberfläche eine laterale Auflösung von $(0.1 \dots 10)$ nm, weshalb im Idealfall sogar einzelne Atome abgebildet werden können. Der Scanbereich beträgt typischerweise $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein *NanoWizard* AFM (JPK INSTRUMENTS AG). Für die Auswertung und die Bildaufbereitung der Messungen wird das Programm *JPK Data Processing* genutzt.

3.3.2 Mechanische Charakterisierung

Zur Bestimmung der Härte und des Strukturmodul der synthetisierten Schichten wird das Nanoindentationsverfahren nach DIN EN ISO 14577-1 angewendet. Die Haftfestigkeit wird mittels Nanokratztests nach DIN EN 1071-3 und Biegeversuchen nach DIN EN ISO 1519 untersucht. Zum Einsatz kommt der *NanoIndenter XP* (MTS NANO INSTRUMENTS) mit einer BERKOVICH-Spitze (Abb. 3.1) für die Ermittlung von Härte und Strukturmodul (Spitzenradius = $0.8 \mu\text{m}$) und einer für Nanokratztests (Spitzenradius = $10 \mu\text{m}$).



(a)



$$\alpha = 65.27^\circ$$

$$\beta = 12.95^\circ$$

$$\text{Winkel der Raumkanten} = 35.3^\circ$$

(b)

Abb. 3.1: REM-Aufnahme einer BERKOVICH-Spitze (a) und ihre Geometrie (b)

Messung von Mikrohärtte und Strukturmodul

Das Grundprinzip der Härte- und Elastizitätsmessung ist, dass wenn eine Oberfläche durch eine wirkende Kraft deformiert wird, nach Rücknahme der Kraft ein plastischer Eindruck im Material verbleibt. Der Indentationsprozess ist von der klassischen Härteprüfung abgeleitet und kann folgendermaßen beschrieben werden:

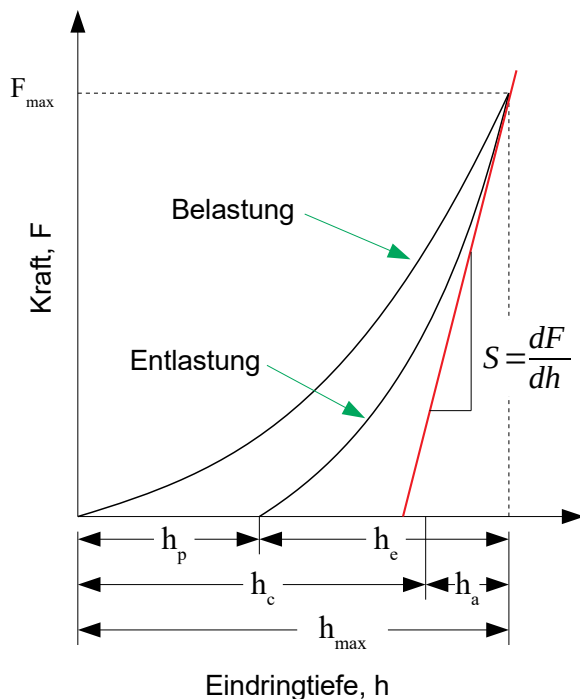


Abb. 3.2: Typische Kraft-Eindring-Kurve

Während die Indenterspitze, bestehend aus einer Diamantspitze bekannter Geometrie, in das zu prüfende Material eindringt, entsteht zuerst durch elastische und anschließend durch plastische Verformung ein Härteeindruck. Die Kraft wird dabei kontinuierlich bis zu einem Spitzenwert F_{\max} erhöht, kurze Zeit konstant gehalten und anschließend kontinuierlich mit gleicher Rate wieder reduziert. Es werden während des Versuchs die Eindringkraft und die Eindringtiefe der Spitze gleichzeitig gemessen und eine Kraft/Eindring-Kurve aufgezeichnet.

F_{\max} : maximal aufgebrachte Prüfkraft

h_c : Kontakttiefe

h_{\max} : maximale Eindringtiefe des Indenters

S : Kontaktsteifigkeit der Entlastung

Die nötige Information zur Berechnung der Härte H_{ind} und des reduzierten E-Moduls E_r ist nun die Tiefe des plastischen Eindringens h_p bei maximaler Belastung F_{max} , welche aus der Kraft/Eindring-Kurve (Abb. 3.2) bestimmt wird. Die Entlastung wird als rein elastisch angenommen, so dass eine plastische Verformung zurückbleibt. Die Tiefe der zurückbleibenden plastischen Verformung h_p ergibt sich zu:

$$h_p = h_{\text{max}} - h_{\text{el}} \quad (3.10)$$

Da der Bereich jedoch optisch schwer zu erfassen ist, kann die elastische Rückfederung h_{el} nach der OLIVER-PHARR-Methode [208] aus dem ersten linearen Anstieg S und der Endlast F_{max} berechnet werden. S lässt sich durch Anfitten der Entlastungskurve an die Beziehung $F = B (h - h_p)^m$ bestimmen, wobei B und m empirisch ermittelte Fitparameter sind. Durch Ableiten der Gleichung (3.10) ergibt sich der Zusammenhang

$$S = \frac{dF}{dh} (h_{\text{max}}) = B m \frac{(h - h_p)^{m-1}}{h_{\text{max}}} \quad (3.11)$$

zur Berechnung der Steifigkeit S . Die Kontakttiefe h_p kann nun wie folgt definiert werden:

$$h_c = h_{\text{max}} - \varepsilon \frac{F_{\text{max}}}{S}, \quad (3.12)$$

wobei ε eine von der Indentergeometrie abhängige Konstante ist (BERKOVICH-Spitze: $\varepsilon = 0.75$).

Durch die bekannte Geometrie der Diamantspitze und aus den Messdaten von Eindringkraft F_{ind} und Kontakttiefe h_c kann die projizierte Kontaktfläche A_c nach der Beziehung (3.13) und damit die (Mikro-)Härte H_{ind} nach der Beziehung (3.14) berechnet werden. Da die Schichthärte bei der Nanoindentation in wenigen hundert nm Eindringtiefe bestimmt wird, bezeichnet man sie auch als Mikrohärt. Der Einfachheit halber werden die Begriffe *Härte* und *Mikrohärt* im Rahmen dieser Arbeit synonym verwendet.

$$A_c = f(h_c) = 24.5 h_c^2 \quad (3.13)$$

$$H_{\text{ind}} = \frac{F_{\text{ind}}}{A_c} \quad (3.14)$$

Da sich die Messung in einem Maßstab befindet, in dem die elastische Verformung der Indenter Spitze nicht vernachlässigt werden kann, wird zunächst der reduzierte E-Modul

$$E_r = \frac{S \sqrt{\pi}}{2 \beta \sqrt{A_c}} \quad (3.15)$$

berechnet, wobei β eine von der Spitzengeometrie abhängige Konstante ist (BERKOVICH-Spitze: $\beta = 1.034$). Zur Unterscheidung zwischen dem im klassischen Zugversuch ermittelten E-Modul und der im Indentationsverfahren ermittelten Elastizität der Schichten, wird diese als Strukturmodul E_{St} bezeichnet. Der reduzierte E-Modul E_r hängt mit dem Strukturmodul E_{St} des Probenmaterials wie folgt zusammen:

$$E_{St} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{\frac{1}{E_r} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}} \quad (3.16)$$

Der Index i korrespondiert mit dem Material der Indenterspitze und der Index S mit dem geprüften Material, ν ist die POISSONZahl ^[209,210]. Für eine Indenterspitze aus Diamant ist $E_i = 1140 \text{ GPa}$ und $\nu_i = 0.07$ ^[211]. Für die meisten Materialien liegt die POISSONZahl zwischen 0 ... 0.5.

Um die Messungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen, benötigt der Nanoindenter sehr präzise Antriebsmechanismen zur Erzeugung der Indenterkraft sowie zur Erfassung der Verschiebung der Indenterspitze. Die Messung der Verschiebung wird beim Nanoindenter XP kapazitiv und das Aufbringen der Kraft elektromagnetisch vollzogen.

Für eine exakte Ermittlung der Härte ist es notwendig, folgende Effekte zu berücksichtigen:

- Durch thermische Expansion und Kontraktion der Probe und des Indenters kommt es zu einer thermischen Drift, die zu Schwankungen in der Tiefenmessung bei konstant gehaltener Belastung führt. Zur Bestimmung der thermischen Driftrate in nm/s wird kurz vor Abschluss der Indentationsmessung die Belastung für eine Dauer von mind. 50 s konstant gehalten und der Korrekturfaktor in die Auswertung einbezogen.
- Wenn eine konstante Last auf einen Werkstoff wirkt, kann dieser beginnen zu kriechen. Diese Materialeigenschaft wirkt sich auf die Bestimmung von h_{max} aus, weshalb die maximale Last ebenfalls für einige Sekunden lang konstant gehalten wird.
- Ein weiterer großer Einfluss auf die Messung hat die Oberflächenrauheit der Probe. Sie führt zu Fehlern in der Bestimmung der Kontaktfläche bzw. der Eindringtiefe.
- Ebenfalls ist die Art der Probenfixierung bei einer Messung zu berücksichtigen. In dieser Arbeit werden die Proben mit Sekundenkleber auf Aluminiumzylinder fixiert. Um den Einfluss der Klebstoffschicht auf die Messergebnisse gering zu halten, muss diese möglichst dünn sein. Daher ist auf eine feine Dosierung des Klebstoffs zu achten.
- Das Aufwerfen (*pile-up*) oder Einsinken (*sink-in*) von Material sowie HERTZ'sche Pressung sind Einflüsse, die bei den Messungen ebenfalls stets zu berücksichtigen sind.

Darüber hinaus zeigt sich experimentell, dass bei einer Eindringtiefe $> 10 \%$ der Schichtdicke das darunterliegende Substrat einen signifikanten Einfluss auf die gemessene Härte sowie die er-

mittelten Strukturmoduln hat ^[212]. Um den Einfluss des Substrates auf die Messwerte weitestgehend auszuschließen und eine schichttiefenabhängige Messung der Härte und des Strukturmoduls zu ermöglichen, wurde die kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit (CSM) eingeführt. Im CSM-Betrieb wird während der gesamten Messung die steigende Kraft an der Indenter Spitze von einer Schwingung (ähnlich einer Sinusschwingung) überlagert, wodurch diese abwechselnd be- und entlastet wird. Dadurch wird eine von der Eindringtiefe abhängige Federrate des Materials erfasst. Durch das Erfassen von Eindringtiefe und aufgebrachter Kraft während der Entlastungsphase wird die Steigung der abfallenden Kurve (entspricht der Kontaktsteifigkeit) ermittelt. Ist die Kontaktsteifigkeit bekannt, werden Härte und Strukturmodul mit den oben stehenden Gleichungen berechnet. Durch eine Änderung der Frequenz der überlagerten Schwingung kann zudem die geschwindigkeitsabhängige Verformung von Materialien untersucht werden.

Messung der Haftfestigkeit

Die Bestimmung der Haftfestigkeit einer Beschichtung ist ein kontrovers diskutiertes Themengebiet der Schichtcharakterisierung, doch zugleich von entscheidender Bedeutung. Es finden derzeit über 100 verschiedene, hauptsächlich qualitative und teilweise quantitative Verfahren Anwendung. Die anzuwendende Prüfmethode wird bestimmt durch die Eigenschaften des Schicht-Substrat-Systems, wie verwendete Materialien, Substrat- und Schichtdicke, plasto-viskoelastische Eigenschaften und nicht zuletzt durch die Bauteilgeometrie. Dabei sollte zum Erreichen eines aussagekräftigen Ergebnisses bei der Auswahl der Testmethode der spätere real auftretende Belastungsfall (Kavitation, Druck, Reibung) berücksichtigt werden. Bei den quantitativen Verfahren wird die Haftfestigkeit meist als physikalische Größe in N mm^{-2} (Separationskraft/Fläche) oder N und mN (kritische Last) angegeben.

Zur Charakterisierung der Haftfestigkeit der Schichten werden in dieser Arbeit Nanokratzttests sowie Biegeversuche nach DIN EN ISO 1519 durchgeführt, da diese dem späteren Belastungsfall bei Insertion der Mikroschraube und deren Gebrauch am nächsten sind.

Die Haftung wird durch chemische und physikalische Bindungen sowie mechanische Verankerung als Grenzflächenwechselwirkungen vermittelt. Sie wird beeinflusst durch:

- zugeführte Energie pro Teilchen, abhängig vom Depositionsprozess
- Grenzflächenspannungen
- intrinsische Spannungen in der Schicht
- physikalische Substrateigenschaften (Topographie, Rauheit, Inhomogenitäten, Anisotropien, Strukturen und Artefakte)
- chemische Substrateigenschaften (Oberflächenenergie, Reinheit, Aktivierungszustand)

Beim Nanokratztest wird eine BERKOVICH-Spitze mit linear steigender Normalkraft und konstanter Vorschubgeschwindigkeit über die Oberfläche einer beschichteten Probe geführt.

Dabei dringt der Indenter mit steigender Normalkraft stetig tiefer in das Schichtsystem ein und induziert dabei eine komplexe Spannungsverteilung im Schicht/Substrat-System. Die Orientierung der BERKOVICH-Spitze während des Kratzvorgangs ist aufgrund ihrer Tetraederform von besonderer Bedeutung ^[213–215].

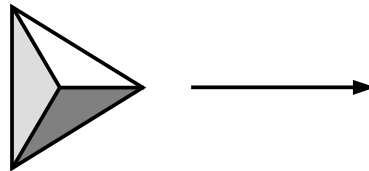


Abb. 3.3: BERKOVICH-Spitze mit Kratzrichtung „Kante voraus“

Eine BERKOVICH-Spitze hat den Vorteil, dass sie aufgrund ihres geringen Spitzenradius von wenigen nm bis μm schon bei geringen Normalkräften hohe Spannungen und plastische Verformungen im oberflächennahen Bereich der Probe induziert ^[214]. Sie erlaubt daher die detaillierte Analyse des Versagens von wenigen nm dicken Schichten. Steigende Spitzenradien führen zu einer Verschiebung der Hauptspannungen in tiefere Schichtbereiche bis in das Substrat, wodurch bei dünnen Schichten schwer festzustellen ist, ob es sich um ein Schichtversagen oder lediglich ein Substratversagen handelt.

Die die Haftfestigkeit bestimmende Größe wird als die kritische Last L_c bezeichnet. Sie ist diejenige Normalkraft, ab der in der Schicht bruchhafte Verformung auftritt, die sich je nach Schichtzusammensetzung und Substrat in Form von Rissen (Kohäsionsversagen) oder Abplatzungen (Adhäsionsversagen) äußert. Da die Schichten in dieser Arbeit eine sehr unterschiedliche Schadenscharakteristik unter Kratzbelastung aufweisen, ist eine verlässliche Ermittlung der kritischen Last sowie der zugrunde liegenden Versagensmechanismen nur durch elektronenoptische Auswertung der Kratzfurchen möglich. Die kritische Last L_c ist eine Funktion von:

- Schicht/Substrat-Adhäsion
- Indenterradius/-verschleiß ^[216–218]
- Vorschubgeschwindigkeit ^[216–218]
- Belastungsrate ^[216–218]
- mechanische Eigenschaften von Schicht und Substrat ^[217,218]
- Schichtdicke/-rauheit ^[218]
- intrinsische Schichtspannungen
- Anzahl und Verteilung von Defekten in der Schicht/Substrat-Grenzfläche

- Reibungskoeffizient zwischen Indenter und Schicht ^[216]
- Orientierung der Indenterspitze und deren Neigung zur Probe ^[213,219]

Der Nanokratztest am Nanoindenter ist nur dann hinreichend aussagekräftig, wenn eine ausreichende Anzahl an Messungen unter konstanten Versuchsparametern durchgeführt wurde und die Ergebnisse ein stets vergleichbares Schadensbild liefern. In diesem Falle handelt es sich um eine charakteristische Schädigung, die Aussagen über das Verhalten der Beschichtung zulässt.

Es ist zu beachten, dass eine Erhöhung der kritischen Last nicht ohne weiteres einer erhöhten Adhäsion zugeordnet werden kann, da mit jeder Änderung des Schichtsystems, wie Schichtaufbau und -dicke sowie deren mechanischen Eigenschaften, die Spannungsverteilung im Material unterschiedlich ausfällt. Somit ist nicht sichergestellt, dass bei unterschiedlichen Schichtsystemen bei gleicher kritischer Last auch die in der Grenzfläche von Schicht und Substrat auftretenden Kräfte die gleichen sind.

Um weitere Informationen über das Versagensverhalten der Schichtsysteme zu gewinnen, werden zusätzlich Biegeversuche nach DIN EN ISO 1519 durchgeführt. Nach der Norm werden die Proben über einem Dorn mit vorgegebener Rundung gebogen. Es handelt sich daher um eine 3-Punkt-Biegung mit Dornen unterschiedlicher Radien. Als Versagenskriterium wird der Dornradius angegeben, bei dem sich die Schicht vom Substrat löst und abplatzt. Bei denen in der Norm vorgeschlagenen Versuchsgeräten ist weder eine bestimmte Kraft noch eine bestimmte Biegeschwindigkeit vorgeschrieben. Die in dieser Arbeit verwendete Biegeapparatur überträgt die Kraft durch Luftdruck und ermöglicht so das Einstellen der Kraft und Biegeschwindigkeit durch ein Regelventil. Die Versuche werden an rechteckigen Proben (30 mm x 10 mm x 1 mm) durchgeführt. Alle Proben werden, sofern der Biegeradius es zulässt, um einen Winkel von 90° gebogen. Dabei befindet sich die Beschichtung stets auf der Zugseite. Zur Auswertung wird nach der Biegung der Biegebereich unter einem Elektronenmikroskop mit verschiedenen Vergrößerungen untersucht.

3.3.3 Messung der Freisetzungskinetik der Cu-Ionen

Die Freisetzung der Cu-Ionen aus den a-C:H:Cu-Schichten wird in RINGER-Lösung gemessen. Die Cu-Stoffmengenkonzentration wird im Spurenbereich (ppm, ppt) liegen. Daher ist ein zuverlässiges Messverfahren mit hinreichend geringer Nachweisgrenze und hoher Genauigkeit nötig. Ein hierfür geeignetes Verfahren ist die anodische Inversvoltammetrie, welche im Folgenden genauer beschrieben wird.

anodische Inversvoltammetrie

Die anodische Inversvoltammetrie (*anodic stripping voltammetry* (ASV)) geht zurück auf die in den frühen 30er Jahren durch Zbinden ^[220] eingeführte Stripping-Voltammetrie und gilt als eine

der empfindlichsten Methoden in der elektrochemischen Analytik zur Spurenanalyse von Schwermetallionen ^[221,222]. Die sehr hohe Empfindlichkeit dieser Methode beruht darauf, dass vor der eigentlichen Bestimmung der Analyt an einer stationären Quecksilberfilm-Elektrode (MFE) elektrolytisch abgeschieden und dadurch angereicht wird. Zur Anreicherung wird bei einem konstanten Potential, dem Anreicherungspotential U_{dep} , und über einen bestimmten Zeitraum, der Anreicherungsdauer t_{dep} , das zu detektierende Metallion (in diesem Fall Cu^{2+}) aus einer gerührten Probenlösung an einer Elektrode reduziert. Das Rühren unterstützt dabei den Massentransport. Da meist Quecksilber als Arbeitselektrode eingesetzt wird, bildet sich ein Amalgam, d. h. das Metall reichert sich durch Lösen im Quecksilber nach Reaktionsgleichung (3.17) an.



Die abgeschiedene Analytmenge Q (in mol) ist sowohl von dessen Konzentration in der Lösung als auch von der Anreicherungsdauer abhängig und kann durch das FARADAY'sche Gesetz beschrieben werden:

$$Q = \frac{I_{\text{dep}} t_{\text{dep}}}{nF} \quad (3.18)$$

Da ebenfalls $Q = c \cdot V$ gilt, ist bezüglich der abgeschiedenen Analytmenge ebenfalls das Volumen der Elektrode von wesentlicher Bedeutung. Bei der Verwendung einer MFE muss die Oberfläche A sowie die Dicke ϑ des Quecksilberfilms berücksichtigt werden (3.19).

$$V_{\text{Hg(MFE)}} = A \vartheta \quad (3.19)$$

Nach dem Anreicherungsschritt erfolgt der eigentliche Bestimmungsvorgang des Analyten. Hierbei wird das angereicherte Reaktionsprodukt von der Arbeitselektrode durch einen Reduktions- oder Oxidationsvorgang elektrolytisch abgelöst. Die Bestimmung ist demzufolge der umgekehrte Vorgang zur Anreicherung, weshalb diese Methode auch inverse Voltammetrie genannt wird.

Die Anreicherungsdauer richtet sich nach der Analytkonzentration in der Probelösung und kann bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-10} M mehrere Minuten betragen. Nach Stoppen des Rührvorgangs und einer kurzen Ruhepause der Dauer t_{equi} zur Gleichgewichtseinstellung wird das Potential in anodischer Richtung gefahren. Um den Kapazitätsstrom möglichst niedrig zu halten, ist es von Vorteil, Pulsmethoden bei der Änderung des Potentials zu nutzen. Durch den anodischen Scan werden die angereicherten Metalle nach der Rückreaktion der Reaktionsgleichung (3.17) reoxidiert und aus der Elektrode entfernt. Unterschiedliche Faktoren, wie die experimentellen Parameter beider elektrochemischer Schritte, die Eigenschaften des Metallions und die Elektrodengeometrie, beeinflussen den gemessenen Peakstrom.

Die in den 50er Jahren von Barker ^[223] entwickelte und anschließend von Osteryoung ^[224,225] erweiterte *square wave voltammetry* (SWV) arbeitet mit einer rechteckförmigen Wechselspannung. Hier werden kleine Rechteckspannungspulse mit gleicher Pulsamplitude auf eine linear bzw. treppenförmig ansteigende Gleichspannung gesetzt. Die rechteckförmige Wechselspannung ermöglicht die Strommessung sowohl am positiven wie auch am negativen Puls, der die Rückreaktion des Vorwärtspulses darstellt. Gemessen wird jeweils am Ende des Vorwärts- und des Rückwärtspulses für ca. 10 ms. Der erste Messwert wird vom zweiten abgezogen und diese Differenz gegen das angelegte Potential aufgetragen. Bei Messung gegen Ende der Pulszeit wird der durch den Rechteckimpuls verursachte FARADAY'sche Strom aufgenommen, während der kapazitive Stromanteil weitgehend abgeklungen ist. Der durch den Spannungsanstieg noch bestehende, weitere Kapazitätsstrom wird durch die Differenzbildung erheblich verringert bzw. eliminiert und es wird so eine weitere Empfindlichkeitssteigerung erreicht. Es ergeben sich peakförmige Signale, da im Bereich des Halbstufenpotentials die Differenz der Messwerte am größten ist, während bei Potentialen, bei denen keine Elektrodenreaktion abläuft, die Differenz gleich Null ist. Für die Auswertung werden hier die Peakhöhen genutzt, da für ein reversibles System die Peakhöhe bzw. die Peakstromstärke I_p linear von der Konzentration des Analyten abhängt.

Der Vorteil der SWV liegt in der sehr hohen Geschwindigkeit der Messung. Die relativ hohe Pulsfrequenz f (typischerweise 50 Hz) ermöglicht eine hohe Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v . Ein Voltammogramm kann so innerhalb weniger Sekunden aufgenommen werden, während die Elektrodenoberfläche der Analysereaktion nur sehr kurz ausgesetzt ist. Störreaktionen, die irreversibel verlaufen, wie etwa die Sauerstoffreduktion, können diskriminiert werden.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt in dieser Arbeit mit dem Standardadditionsverfahren. Die Standards in Konzentrationen von $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, 1 mmol L^{-1} , 5 mmol L^{-1} , 25 mmol L^{-1} und 50 mmol L^{-1} wurden aus CuSO_4 sowie RINGER-Lsg. hergestellt, um etwaige Matrixeffekte zu berücksichtigen. Die Auswertung der Peakströme sowie der Messreihen erfolgte mit dem Programm *PSTrace 5*. Die verwendeten Analyseparameter sind in Tab. 7 dargestellt. Die Depositionsdauer wurde so lange erhöht, bis ein deutliches Cu-Signal im Voltammogramm erhalten wurde. Hersteller und Lieferant der Filmelektroden ist die Firma PALMSENS BV, Niederlande. Die Ringer-Infusionslösung liefert die B. BRAUN AG, Melsungen.

Tab. 7: Parameter der ASV

Vorbehandlung	
$U_{\text{cond.}}$	-0.2 V
$t_{\text{cond.}}$	60 s
$U_{\text{dep.}}$	-1.1 V
$t_{\text{dep.}}$	(30 ... 300) s
Rechteckwellenvoltammetrie	
$t_{\text{equi.}}$	30 s
U_{begin}	-1.1 V
U_{end}	-0.1 V
U_{step}	0.002 V

3.3.4 Messung des Oberflächenkontaktwinkels

Als Kontaktwinkel φ wird der Winkel zwischen den Kraftvektoren der gasförmigen, flüssigen und festen Phase auf einer planaren Oberfläche bezeichnet. Die Kraftvektoren sind das Resultat unterschiedlicher Grenzflächeneffekte, wie Kohäsions- und Adhäsionskräfte in und zwischen den Stoffen, und Oberflächenspannungen. Die YOUNG-Gleichung (3.20) bildet die Grundlage für die Berechnung der Oberflächenspannung ^[226].

$$\cos(\varphi) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{GL}} \quad (3.20)$$

mit γ_{SG} = Grenzflächenspannung zwischen Fest- und Gasphase

γ_{SL} = Grenzflächenspannung zwischen Fest- und Flüssigphase

γ_{GL} = Grenzflächenspannung zwischen Flüssig- und Gasphase

Sie gilt für Dreiphasensysteme im thermodynamischen Gleichgewicht und setzt die Betrachtung idealer (glatt und chemisch homogen) Festkörper und reiner Flüssigkeiten voraus. Der Zusammenhang lässt sich aus der Betrachtung einer makroskopischen Ecke eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper ableiten ^[227]. Unter der Annahme, dass in diesem Punkt die drei durch ihre Grenzflächenspannungen charakterisierten Phasen Festkörper, Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht stehen, sollte eine Änderung dx der Linienposition keine Energieänderung hervorrufen. Aus diesem Grund verändern sich nur die Größen der beteiligten Grenzflächen:

- $um + dx$ für die SG-Phasengrenze
- $um - dx$ für die SL-Phasengrenze
- $um - \cos(\varphi)dx$ für die GL-Phasengrenze

Hieraus ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung:

$$\gamma_{GL} \cos(\varphi) + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0 \quad (3.21)$$

Mittels der Ring-Methode von Lecomte de Noüy, der WILHELMY-Platten-Methode und der Methode des hängenden Tropfens (*Pendant Drop*) kann die Oberflächenspannung γ_{SG} der Flüssigkeit bestimmt werden. Der Kontaktwinkel φ mit einer Festkörperoberfläche lässt sich optisch erfassen ^[228]. Da sich daraus jedoch nur die Differenz $\gamma_{SL} - \gamma_{SG}$ ergibt, reichen diese Informationen nicht aus, um mit Gleichung (3.21) die Oberflächenspannung γ_{SG} von Festkörpern bestimmen zu können. Werden für verschiedene Testsubstanzen, deren Oberflächenspannungen und deren disperse und polare Komponenten bekannt sind, die Kontaktwinkel gemessen, kann man aus diesen Daten den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers ermitteln. Dies gestaltet sich im Allgemeinen sehr aufwendig, da verschiedene mathematische Modelle und methodische Ansätze verfolgt werden und die genauen Zusammenhänge bis heute nicht bis ins

Detail verstanden sind. Des Weiteren gewinnen die Messmethoden mit steigendem Aussagegehalt an Komplexität, weshalb häufig folgende Vereinfachung genutzt wird:

In vergleichenden Studien ist die Kenntnis genauer γ_{SG} -Werte oft nicht nötig, da in der Differenz $\gamma_{SL} - \gamma_{SG}$ in der Regel die Oberflächenspannung γ_{SG} dominiert. Daher kann aus Messreihen von Kontaktwinkeln φ , die zwischen Tropfen der gleichen Flüssigkeit und verschiedenen festen Oberflächen gemessen werden, annähernd die qualitativen Veränderungen in den zugehörigen Oberflächenspannungen abgeleitet werden.

Die einfache YOUNG-Gleichung (3.21) lässt vermuten, dass der Kontaktwinkel φ und damit die Benetzung nur von den beteiligten Oberflächenspannungen abhängt. Dies gilt, wie erwähnt, nur für glatte, homogene Oberflächen, was in der Praxis zu Fehlinterpretationen führen kann. Die wesentlichen Mechanismen der Benetzung feinstrukturierter Oberflächen wurden von Wenzel und Cassie identifiziert. Wenzel beschreibt in [229], wie die Benetzungseigenschaften von feinstrukturierten Oberflächen verstärkt werden. So wird eine hydrophobe Oberfläche hydrophober und eine hydrophile Oberfläche hydrophiler. Mit dem Rauigkeitsfaktor r , der das Verhältnis von tatsächlicher zu projizierter Fläche beschreibt, ergibt sich der Kontaktwinkel φ_w feinstrukturierter Oberflächen zu:

$$\cos(\varphi_w^*) = r \cos(\varphi) \quad (3.22)$$

Dabei setzt Wenzel eine homogene Benetzung voraus, wohingegen Cassie von einer heterogenen Benetzung ausgeht. Für diesen Fall ergibt sich der Kontaktwinkel φ_{CB}^* zu

$$\cos(\varphi_{CB}^*) = \xi (\cos(\varphi) + 1) - 1, \quad (3.23)$$

wobei ξ die Kontaktfläche zwischen fester und flüssiger Phase darstellt [230].

Die klassische Form der Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung des lokalen Benetzungsverhaltens an Festkörperoberflächen ist die Methode des liegenden Tropfens (*Sessile-Drop*). In dieser Arbeit werden die statischen Kontaktwinkel φ zwischen RINGER-Lsg. und den Probenoberflächen durch liegende Tropfen mit dem *DSA 100* (KRÜSS) ermittelt. Bei der statischen Kontaktwinkelmessung wird ein Tropfen mit definiertem Volumen aus einer automatischen Mikroliterdosiereinheit an einer Kanülenspitze gebildet und anschließend auf der zu vermessenden Oberfläche maschinell in einem vorgegebenen Bewegungsablauf abgesetzt. Sobald der Tropfen die Oberfläche berührt, löst er sich von der Nadel und haftet auf der Oberfläche. Die Kontur des vor einer beleuchteten Mattscheibe ruhenden Tropfens wird durch eine Optik erfasst und digitalisiert. Ein Auswerteprogramm bildet seine Kontur ab und berechnet den Kontaktwinkel.

4 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Wie bereits zuvor erwähnt, wird zur Verbesserung der Haftfestigkeit und als Diffusionsbarriere gegen aus dem Substrat ausdiffundierende Metallionen zuerst eine Barrierschicht aus a-C:H abgeschieden. Die schwer zu entfernende Oxidschicht auf dem Substrat führt jedoch zu Adhäsionsproblemen. Zusätzlich führen die für DLC-Schichten charakteristischen, hohen intrinsischen Spannungen zu hohen Grenzflächenspannungen, wodurch diese a-C:H-Schichten nach dem Depositionsprozess vom Substrat delaminieren. Daher muss das Schichtsystem um eine Haftvermittlerschicht ergänzt werden. Häufige Verwendung finden amorphe Si-Haftsichten ^[231–237]. Ebenfalls wurden a-C:N-Schichten auf ihre Eignung als Haftsicht untersucht, konnten auf duktilen Ti6Al4V-Substraten jedoch nicht überzeugen ^[238]. Der Einsatz modifizierter Zirkoniumschichten (Zr:ZrN) als Haftvermittler auf Ti6Al4V zeigte vielversprechende Ergebnisse ^[239]. Aufgrund ihrer besonderen elastischen Eigenschaften werden als Haftvermittler für DLC auf Stahlsubstraten häufig Multilayerschichten aus Cr (weich) ^[240] und CrN (hart, duktil) ^[241–244] eingesetzt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass Ti physiologisch wesentlich vorteilhafter ist als Cr.

In dentalen Anwendungsfeldern ist darüber hinaus die besondere Einsatzumgebung zu berücksichtigen. Die Haftsicht kann durch die Beschädigung der oberen Barrierschicht durch z. B. eine Zahnbürste oder Zahnarztbesteck freigelegt werden. Als Folge werden Korrosionsprodukte, wie Metallionen, freigesetzt, die das periimplantäre Gewebe schädigen. Darüber hinaus kann der gleichzeitige Einsatz verschiedener Metalle in der Mundhöhle einen Prozess auslösen, der als oraler Galvanismus bezeichnet wird ^[245–247]. Wie auf Seite 62 bereits beschrieben, begünstigen chemische Bindungen zwischen den verschiedenen Schichtwerkstoffen ebenfalls deren Adhäsion untereinander. Des Weiteren führt das Einbringen von Metallclustern in DLC-Schichten zu einer Reduzierung der intrinsischen Spannungen, was sich ebenfalls positiv auf deren Haftfestigkeit auswirkt. Daher bietet sich die Verwendung einer auf stabilen Ti-C-Bindungen basierende Haftsicht an ^[248]. Ein Schichtsystem, dass diese Anforderungen erfüllt, ist z. B. ein Ti_xC_y -Haftsichtsystem. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, welche chemischen und mechanischen Eigenschaften die Haftsicht aufweisen muss, um eine möglichst hohe Haftfestigkeit der a-C:H-Schicht zu gewährleisten.

4.1 Haftsichtsystem mit a-C:H-Diffusionsbarriere

Wie bereits erwähnt, wird das Haftsichtsystem mittels eines reaktiven DC-Magnetronsputterprozesses hergestellt. Daran schließt sich die Deposition einer Diffusionsbarriere aus a-C:H in einem Magnetron-RF-PECVD-Prozess (Abb. 4.1) an. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Depositionsrate und geringe Prozessdrücke aus. Um die Kathode vor Verschmutzung durch Kohlenstoff und Ruß zu schützen, wird auf diese ein Kohlenstofftarget angebracht.

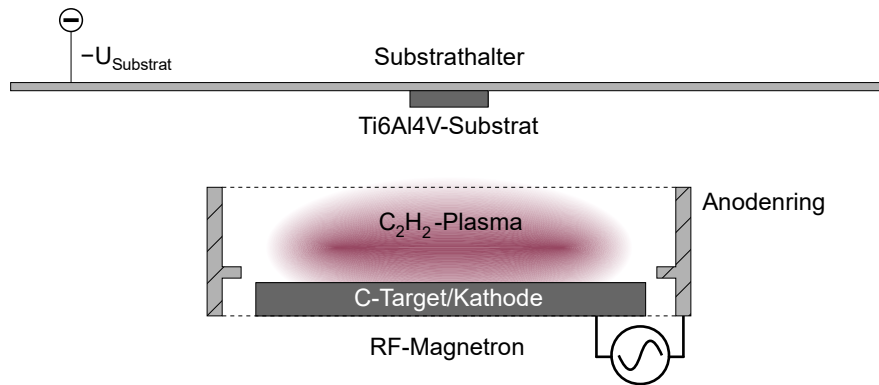


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Magnetron-RF-PECVD-Prozesses zur a-C:H-Deposition

Es wird der Einfluss der Depositionsparameter, wie DC-Leistungsdichte und C_2H_2 -Partialdruck, während der Ti_xC_y -Deposition auf die chemischen und mechanischen Schichteigenschaften untersucht. Der Prozessdruck beträgt konstant 1 Pa. Bei der anschließenden a-C:H-Deposition wird die RF-Leistungsdichte von 0.157 W cm^{-2} während aller Versuche konstant gehalten und der Einfluss der Substratbiasspannung und des Prozessdrucks auf die mechanischen Schichteigenschaften untersucht wird. Die RF-Leistungsdichte zur Deposition von a-C:H wurde so gering wie möglich gewählt, um die bei PECVD-Prozessen zur DLC-Deposition häufig auftretende Verschmutzung der Kathode und des Substrates während des Depositionsprozesses durch Ruß zu reduzieren. Vorversuche ergaben, dass das Plasma bei einer Leistungsdichte von 0.157 W cm^{-2} selbst bei einem geringen Druck von 0.5 Pa und einer Substratbiasspannung von bis zu 2 kV stabil bleibt. Die in diesem Fall hohe Substratbiasspannung erhöht die Intensität des Ionenbeschusses. Dies führt zu einer höheren Anzahl an Adsorptionsstellen auf der Probenoberfläche während des Schichtwachstums, was die Schichtadhäsion positiv beeinflusst. Gleichzeitig reduziert sie den Wasserstoffanteil in den a-C:H-Schicht, wodurch diese stärker quervernetzt ist. Darüber hinaus steigert eine hohe Substratbiasspannung die Abscheiderate, welche in der industriellen Schichtdeposition einen wesentlichen Kostenfaktor darstellt.

4.1.1 X_{Ti} und chemische Zusammensetzung der Ti_xC_y -Haftschichten

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Ti_xC_y -Haftschichten wurden diese auf Si-Substrate abgeschieden. Die Abb. 4.2 zeigt den durch EDX ermittelten Stoffmengenanteil an Ti (X_{Ti}) in den erzeugten Ti_xC_y -Haftschichten. Es wurden zudem gewisse Anteile an Sauerstoff ($X_O = 1 \dots 20 \%$) gefunden, dessen Ursprung im Abschnitt 4.2.1 auf Seite 84 näher diskutiert wird. Der Anteil an Sauerstoff wird in den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Es wird deutlich, dass die erzeugten Ti_xC_y -Schichten überstöchiometrisch sind, d. h. sie bestehen hauptsächlich aus einer amorphen Kohlenstoffphase. Der reaktive Sputterprozess befindet sich demnach im karbidischen Modus. Es handelt sich um Ti_xC_y -Cluster in einer a-C:H-Matrix, wes-

halb diese Schichten auch als a-C:H:Ti-Schichten bezeichnet werden ^[249]. Aus Abb. 4.2a wird deutlich, dass X_{Ti} in diesen Schichten linear mit der DC-Leistungsdichte während der Ti_xC_y -Deposition ansteigt. Mit steigender Leistung, die in das Plasma eingekoppelt wird, steigt ebenfalls dessen Ionendichte und Ionisationsgrad. Die Zunahme an Ladungsträgern sowie deren höhere kinetische Energie aufgrund der höheren Biasspannung zwischen Anode und Kathode führt zu einer Zunahme der Sputterausbeute und -rate von Ti. Steigert man den C_2H_2 -Partialdruck im Prozessgas (Abb. 4.2b), so nimmt X_{Ti} in den Schichten ab einem Partialdruck von 12.35 mPa stark ab. Dies beruht zum einen auf der Bildung von TiC an der Targetoberfläche, welches eine geringere Sputterrate aufweist als metallisches Ti und zum anderen auf einer Belegung der Targetoberfläche mit einer Kohlenstoffschicht. Des Weiteren kommt es zur vermehrten Umwandlung von C_2H_2 und dem Einbau der Reaktionsprodukte in die a-C:H-Matrix. Es ist bekannt, dass stöchiometrisches TiC je nach Anlagencharakteristik nur in einem schmalen Bereich des C_2H_2 -Partialdrucks entsteht ^[250].

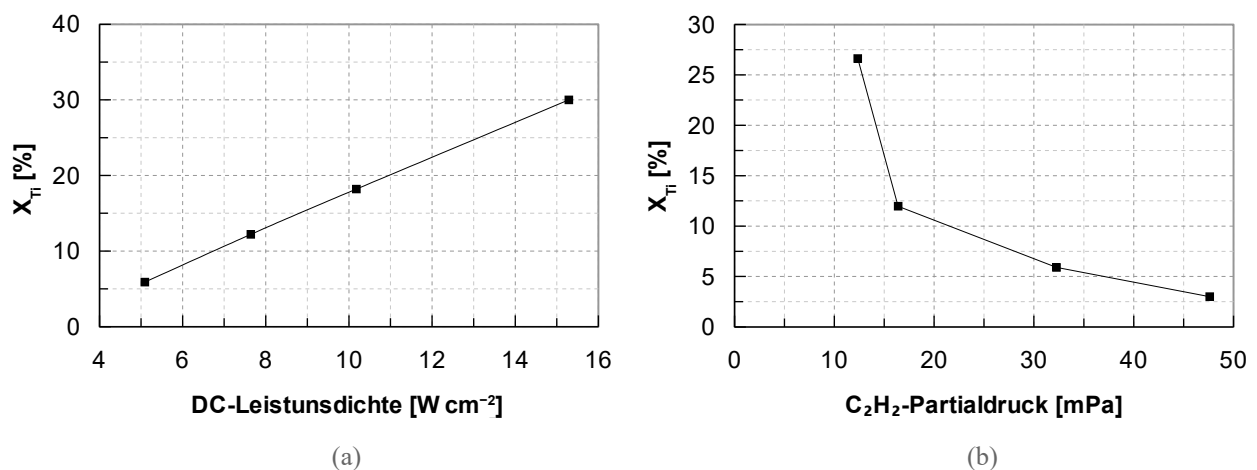
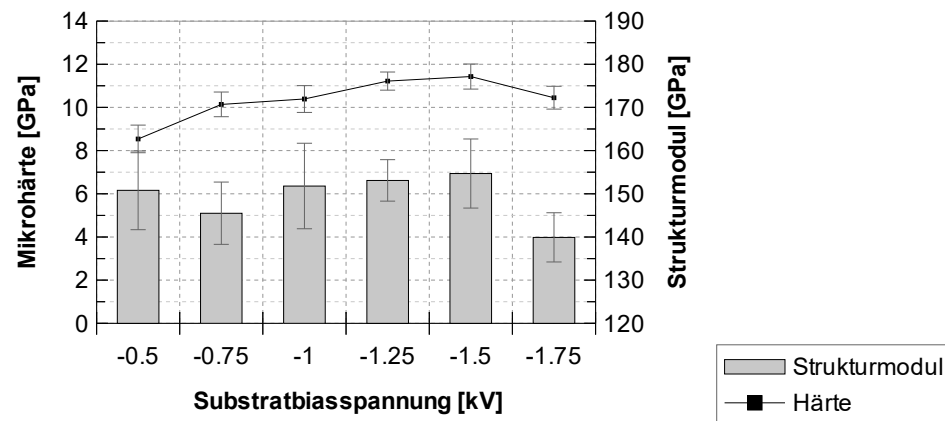


Abb. 4.2: X_{Ti} der Ti_xC_y -Schichten in Abhängigkeit von DC-Leistungsdichte und C_2H_2 -Partialdruck

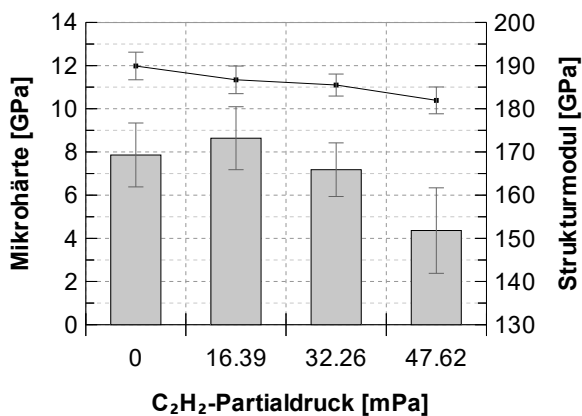
Im Gegensatz zum reaktiven Sputtern mit N_2 oder O_2 zur Erzeugung von TiN oder TiO zeigt das reaktive Sputtern mit C_2H_2 zur Bildung von Ti_xC_y in dieser Arbeit kein Hystereseverhalten nach dem BERG-Modell ^[251], was diesen Prozess vergleichsweise einfach steuerbar macht ^[252,253]. Neben der hohen Bindungsenergie und der Symmetrie des Ethinmoleküls, welche ein Chemisorbieren bzw. Adsorbieren an Oberflächen unwahrscheinlich macht, sind die hohe Pumpgeschwindigkeit der Laboranlage ^[254,255] sowie der schmale Erosionsgraben auf dem Target ^[256] mögliche Gründe für das fehlende Hystereseverhalten. So berichten Jiang *et al.* von einem Hystereseverhalten beim reaktiven HiPIMS-Sputtern von Ti mit C_2H_2 ^[257].

4.1.2 Härte und Strukturmodul

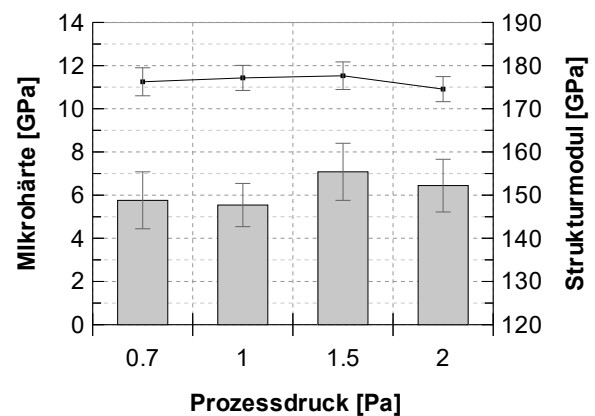
Wie im vorherigen Abschnitt festgestellt, handelt es sich bei den abgeschiedenen Haftsichten um a-C:H:Ti. Um die mechanischen Eigenschaften des a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems zu charakterisieren, wurden diese auf Ti6Al4V-Substrate abgeschieden. Dazu wurde zunächst für 5 min eine Ti-Zwischenschicht abgeschieden und dem Sputterprozess anschließend für 2 min C₂H₂ als reaktive Komponente zur a-C:H:Ti-Deposition zugeführt. Die untersuchten Schichten haben damit folgende Schichtstruktur: Ti/a-C:H:Ti/a-C:H.



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.3: Mikrohärté und Strukturmodul der Ti/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsysteme in Abhängigkeit von Substratbiasspannung (a), C₂H₂-Partialdruck (b) und Prozessdruck (c); Fehlerbalken: Standardabweichung mehrerer Messungen auf einer Probe

Die Härte des Substrates als Referenz nimmt mit zunehmender Eindringtiefe des Indenters von maximal 5.8 GPa im oberflächennahen Bereich auf konstante 4.6 GPa ab. Neben dem sogenannten *Indentation Size Effect* (ISE) ^[208,258], kann die höhere Härte im oberflächennahen Bereich auf Verfestigungseffekte der Oberfläche durch das Herstellen und Polieren der Proben erklärt werden. Die Ti/a-C:H:Ti/a-C:H-Beschichtung erhöht diesen Wert je nach

Depositionsparameter auf (8.5 ... 13.6) GPa, was im Übergangsbereich zwischen weichem und hartem a-C:H liegt ^[1]. Der Strukturmodul nimmt von 140 GPa auf (137 ... 173) GPa zu. Diese nur geringe Veränderung ist darauf zurückzuführen, dass der Strukturmodul schon bei geringen Eindringtiefen der Indenterspitze sichtbar vom Substrat beeinflusst wird ^[212].

Wie bereits in Abschnitt 2.5 dargestellt, hängen die mechanischen Eigenschaften von amorphem diamantähnlichen Kohlenstoff vom sp^2/sp^3 -Verhältnis in der Matrix ab, welches wiederum hauptsächlich durch das Ausmaß an Subplantationseffekten und der Substrattemperatur beeinflusst wird. Abb. 4.3a zeigt, dass Härte und Strukturmodul der Ti/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Substratbiasspannung während der a-C:H-Deposition. Es ist zu erkennen, dass die höchste Härte bei einer Spannung von -1.5 kV erreicht wird, wobei der allgemeine Verlauf durch das in Abschnitt 2.5.2 dargestellte Subplantationsmodell erklärt wird. Weitere Messungen zeigen, dass Härte und Strukturmodul der Schichten mit zunehmendem C_2H_2 -Partialdruck während der reaktiven Ti_xC_y -Deposition und dadurch sinkendem X_{Ti} abnehmen (Abb. 4.3b). Abb. 4.3c zeigt weiterhin, dass der Prozessdruck während der a-C:H-Deposition keinen sichtbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems hat.

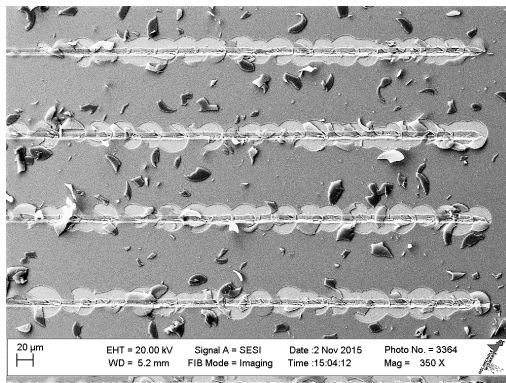
4.1.3 Haftfestigkeit

Nanokratztests

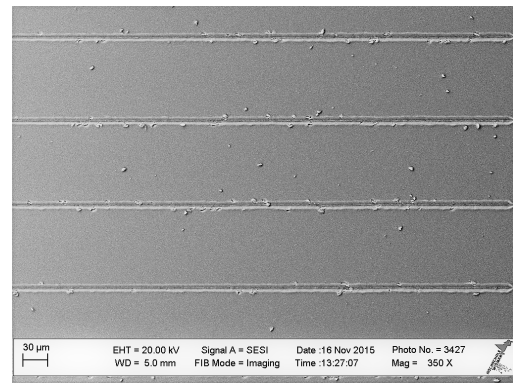
Zunächst wurde eine a-C:H-Schicht mit einer 200 nm dicken Ti-Zwischenschicht auf ihre Haftfestigkeit untersucht. Die Nanokratztests zeigen eine geringe Adhäsion der Schicht durch großflächige Schichtabplatzungen als Folge von HERTZ'schen Rissen (Abb. 4.4a) bei einer mittleren kritischen Last von 97 mN. Dies kann auf die zunächst abrupten Änderungen der mechanischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften in der Übergangszone zwischen relativ weichem Substrat und harter Schicht zurückgeführt werden, welche sich nachteilig auf die Adhäsion auswirken ^[259,260]. Bei Verwendung der in den vorherigen Abschnitten untersuchten Ti/a-C:H:Ti-Zwischenschicht kann eine erhebliche Steigerung der Haftfestigkeit festgestellt werden, sichtbar durch nur geringe Schichtschäden in Abb. 4.4b.

Nanokratztests zeigen zunächst eine verringerte kritische Last der a-C:H-Schicht durch hinzufügen einer zusätzlichen Ti/a-C:H:Ti-Zwischenschicht auf 81 mN (Abb. 4.6a). Des Weiteren wird deutlich, dass mit einer Zunahme des C_2H_2 -Partialdrucks auf 47.62 mPa und dadurch Verringerung von X_{Ti} in den Schichten die Haftfestigkeit ansteigt. Darüber hinaus zeigt Abb. 4.4b, dass eine deutliche Änderung im Adhäsionsverhalten des Schichtsystems eingetreten ist. Die Schicht zeigt keine großflächigen Abplatzungen, sondern kleine Schichtbrüche an den Rändern der Kratzfurchen. Dies ist aufgrund der starken Krümmung der Schicht durch den *Pile-up* auch die

Zone, an der während des Kratzvorgangs hohe mechanische Belastungen auftreten ^[213] (siehe auch FIB-Schnitt durch eine Kratzfurche in Abb. 4.11a auf Seite 80).

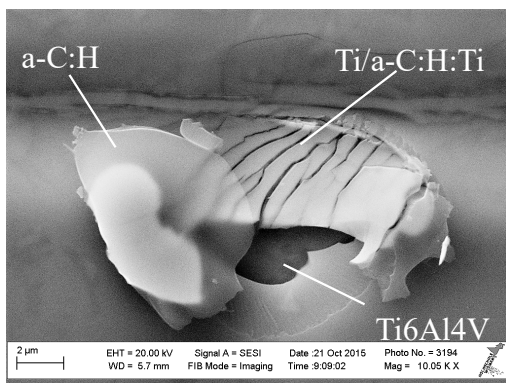


(a)

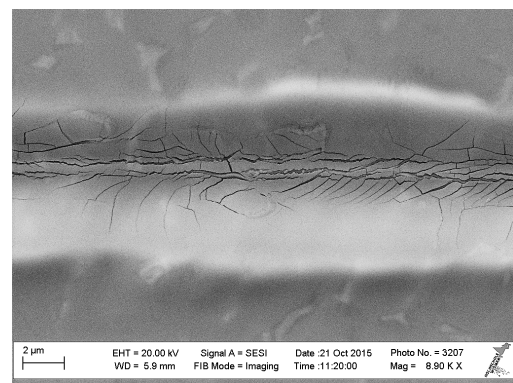


(b)

Abb. 4.4: REM-Aufnahmen der Kratzfurchen auf einer a-C:H-Schicht mit Ti-Haftschrift (a) und auf einer a-C:H-Schicht mit Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift (b)



(a)



(b)

Abb. 4.5: REM-Aufnahme eines exemplarischen Schichtschadens am Rand einer Kratzfurche zeigt Substrat, Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift und a-C:H-Schicht (a) sowie Kratzfurche einer Ti/a-C:H:Ti-Schicht mit Spannungsrisse (b)

Die Abb. 4.5a zeigt eine detaillierte REM-Aufnahme eines solchen Schichtschadens durch Kratzen. Auf ihr sind das Ti6Al4V Substrat, die Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift, als auch abgeplatztes a-C:H zu erkennen. Zudem ist ein Schichtfragment sichtbar, welches aus a-C:H besteht, an dem noch zum Teil die Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift anhaftet. Aus der optischen Auswertung lässt sich schließen, dass das Haftschriftsystem in sich eine ausreichende Adhäsion aufweist. Zudem besteht eine hohe Adhäsion zum Substrat, da diese Art der Schichtschädigung auf einen geringen lokalen Bereich begrenzt ist.

Darüber hinaus fällt auf, dass die Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift unter der a-C:H-Schicht Spannungsrisse aufweist, welche ein weiterer möglicher Grund für die erhöhte Haftfestigkeit sind. Ein an einer Ti/a-C:H:Ti-Schicht durchgeführter Nanokratztest zeigt, wie sich die

Spannungsrisse von der Mitte der Kratzfurche nach außen hin zum Rand bilden (Abb. 4.5b). Während des Kratzvorgangs fährt die Indenterspitze über die Oberfläche und erzeugt Spannungen im Schichtsystem. Diese resultieren aus der Druck- und Scherbelastung und den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der a-C:H-Schicht und des Substrates. Hinzu kommen die in der a-C:H-Schicht vorhandenen intrinsischen Spannungen. Diese Spannungen werden durch die Risse in der Ti/a-C:H:Ti-Zwischenschicht abgebaut ^[261], was ein vorzeitiges Abplatzen der a-C:H-Schicht verhindert.

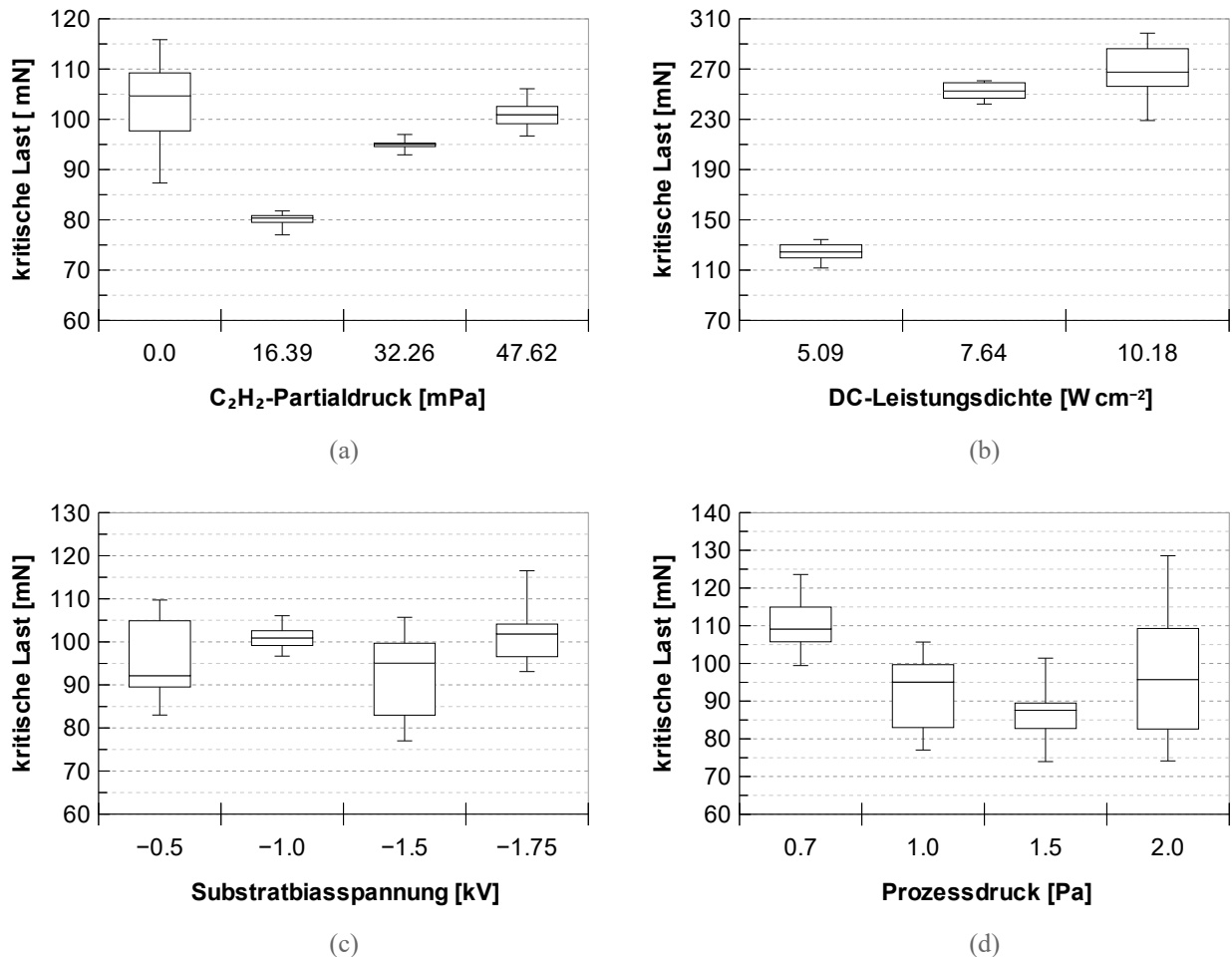


Abb. 4.6: Kritische Last in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter bei der Ti_xC_y -Deposition (Box-Plot)

Der Einfluss der DC-Leistungsdichte während der Deposition der Ti/a-C:H:Ti-Haftschrift zeigt, dass sich die kritische Last durch eine zunehmende DC-Leistungsdichte von zunächst 123 mN zu Werten von > 150 mN verschiebt. REM-Aufnahmen zeigen zudem eine zunehmende Schichtdicke von 147 nm, 198 nm und 303 nm für die Ti/a-C:H:Ti-Zwischenschicht, bei gleichbleibender Schichtdicke für die a-C:H-Schicht von ca. 600 nm. Des Weiteren führen höhere Depositionstemperaturen zu verbesserter Interdiffusion der an der Substratoberfläche adsorbierten Atome und somit einer ebenfalls erhöhten Adhäsion ^[259,262]. Um einen eventuellen Einfluss der Depositionstemperatur auf die Adhäsion zu untersuchen, wurde die Temperatur auf der Rückseite des

Substrathalter an der Position des Substrates bei unterschiedlichen DC-Leistungsdichten aufgezeichnet. Die Substrattemperatur erreicht nach Abschluss des Depositionsprozesses je nach DC-Leistungsdichte (5.09 W cm^{-2} , 7.64 W cm^{-2} , 10.18 W cm^{-2}) Werte von 125°C , 131°C bzw. 135°C . Da die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Proben nur gering ausfallen, haben diese nur einen geringen Anteil an der gesteigerten Haftfestigkeit. Es wird zudem deutlich, dass durch die geringen Depositionstemperaturen keine Gefügeveränderungen im Substrat eintreten, da dies bei Ti6Al4V typischerweise erst bei Temperaturen von $> 400^\circ\text{C}$ der Fall ist.

Es ist bekannt, dass dickere Zwischenschichten zu geringeren inneren Spannungen durch einen gleichmäßigeren Übergang der mechanischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien im Querschnitt des Schichtsystems führen. Die ansteigende Schichtdicke dürfte daher der Hauptgrund für die gesteigerte Haftfestigkeit sein.

Weitere Nanokratztests zeigen tendenziell eine verringerte kritische Last durch Erhöhen des Prozessdrucks von 0.7 Pa auf 2 Pa während der a-C:H-Deposition (siehe Abb. 4.6d). Eine Erhöhung des Prozessdruckes bewirkt eine Zunahme der Neutralteilchendichte im Plasma. Infolge dessen kommt es zur Erhöhung der Stoßfrequenz und damit Reduzierung der mittleren freien Weglänge der Teilchen. Die Zeit zwischen zwei Stoßprozessen nimmt ab, wodurch eine zunehmende Thermalisierung der schichtbildenden Ionen und Radikale stattfindet. Ihre geringere Energie verringert die Interdiffusion an der Substratoberfläche und Vernetzung der Schicht. Dies führt zu einer verringerten Festigkeit und Schichtdicke, verbunden mit einem geringeren Widerstand der Schicht gegen Kratzbelastungen.

Die Substratbiasspannung während der a-C:H-Deposition zeigt keinen deutlichen Einfluss auf die kritische Last von im Mittel 96 mN . Es fällt jedoch auf, dass die kritische Last bei einer Substratbiasspannung von -1 kV die geringste Streuung aufweist. Gleichzeitig wird auch eine geringere Anzahl von Schichtschäden ab der kritischen Last beobachtet. Daraus wird deutlich, dass die kritische Last alleine kein aussagekräftiges Kriterium zur Einschätzung der Haftfestigkeit und Adhäsion einer Schicht ist.

Die teilweise hohen Interquartilsabstände der kritischen Lasten in Abb. 4.6 verdeutlichen zusätzlich die komplexen Zusammenhänge und Einflussfaktoren der Kohäsion und Adhäsion, die bei einem Nanokratztest an dünnen Schichten eine wesentliche Rolle spielen. Zudem ist es schwierig, den Punkt der kritischen Last exakt zu bestimmen und die Ergebnisse dementsprechend genau zu interpretieren. Sie zeigen jedoch, dass eine auf Ti und C basierende Haftschrift dazu in der Lage ist, die Haftfestigkeit von a-C:H auf Ti6Al4V deutlich zu erhöhen. Die gewonnen Erkenntnisse werden im nächsten Abschnitt dazu genutzt, das Haftschriftsystem zu optimieren.

4.1.4 Optimierung des Haftschichtsystems

Aus den vorangegangenen Untersuchungen wird deutlich, dass eine optimale Haftfestigkeit bei einem hohen C_2H_2 -Partialdruck (47.62 mPa) während der a-C:H:Ti-Deposition und damit geringem $X_{Ti} = 3 \%$ in den a-C:H:Ti-Schichten erreicht wird. Des Weiteren ist ein geringer Prozessdruck (0.7 Pa) und eine Substratbiasspannung von -1 kV während der a-C:H-Deposition notwendig. Darüber hinaus ist auf eine ausreichende Dicke des Haftschichtsystems zu achten.

Das Erzeugen eines chemisch gradierten Übergangs vom Substratmaterial (Ti) zum Schichtmaterial (a-C:H), der ebenfalls zu einem Übergang von kristalliner zu hauptsächlich amorpher Struktur zwischen den unterschiedlichen Materialien führt, kann das Haftschichtsystem weiter optimieren. Durch die unterschiedlichen Gitterparameter zwischen Ti-Ti und Ti-C entstehen zusätzlich Grenzflächenspannungen, die durch einen chemisch gradierten Übergang reduziert werden. Dazu ist zunächst die Deposition einer möglichst reinen Ti-Schicht, gefolgt von einer substöchiometrischen TiC-Schicht übergehend in eine über stöchiometrische TiC-Schicht notwendig. Diese geht im weiteren Verlauf chemisch gradiert in a-C:H:Ti und anschließend in a-C:H über. Weitere Depositionsversuche und EDX-Messungen zeigen, dass in der verwendeten Beschichtungsanlage unter Berücksichtigung der gegebenen technischen Einrichtungen mit einer hohen DC-Leistungsdichte von 19.63 W cm^{-2} und einem niedrigen C_2H_2 -Partialdruck von 12.35 mPa eine substöchiometrische TiC-Schicht hergestellt werden kann. Die hohe Leistungsdichte ist notwendig, da sie die Sputterausbeute und -rate von Ti erhöht. Ein möglichst geringer C_2H_2 -Partialdruck wird benötigt, da pro Ethinmolekül bereits zwei Kohlenstoffatome für die Reaktion zu TiC zur Verfügung stehen. Bezüglich des strukturellen Übergangs sei angemerkt, dass selbst in stöchiometrischen Ti_xC_y -Schichten, die per reaktivem DC-Sputtern hergestellt werden, eine Phase amorphen Kohlenstoffs von (10 ... 50) % vorliegen kann [263–265]. Diese Überlegungen und die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte ergeben für eine Optimierung des Haftschichtsystems den in Tab. 8 erläuterten Verlauf der Prozessparameter während der Deposition des chemisch und strukturell gradierten Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems.

Tab. 8: Prozessparameter zur Deposition eines chemisch gradierten Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems

	$\psi_{DC} [\text{W cm}^{-2}]$	$\psi_{RF} [\text{W cm}^{-2}]$	$U_{\text{Substrat}} [\text{kV}]$	$p(C_2H_2) [\text{mPa}]$	$P_a [\text{Pa}]$	$t [\text{s}]$
Ti/Ti _x C _y	10.19	-	-	0	1	300
↓	19.63	-	-	8.26	1	120
↓	10.19	-	-	8.26	1	120
a-C:H:Ti	10.19	-	-	16.39	1	120
↓	10.19	-	-	32.26	1	120
↓	10.19	-	-	47.62	1	120
a-C:H	-	0.157	-1	-	0.7	420

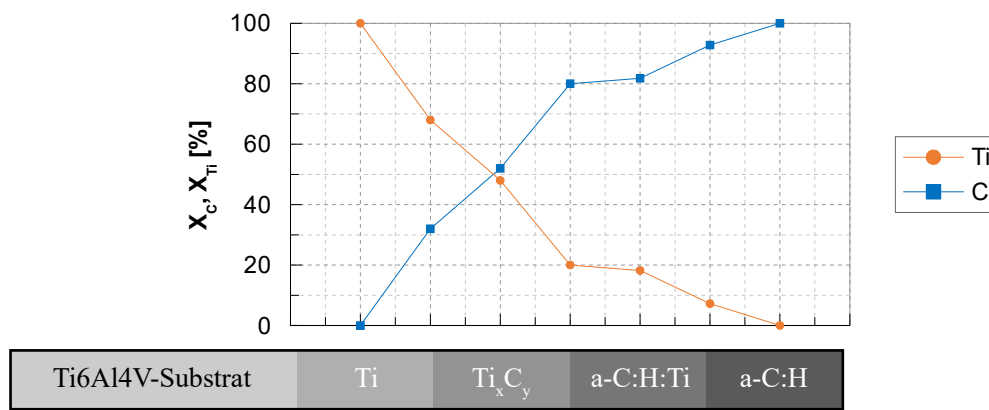


Abb. 4.7: Chemisch gradierter Verlauf von X_{Ti} und X_C über den Querschnitt der Schichttiefe

Der Prozessverlauf führt zu dem in Abb. 4.7 dargestellten chemischen Übergang innerhalb der Haftschrift. Demnach geht die Ti-Schicht zunächst in eine substöchiometrische $Ti_{0.36}C$ -Schicht über. Im weiteren Verlauf kommt es innerhalb des Schichtsystems zu einer starken Zunahme von X_C auf ein annähernd stöchiometrisches Verhältnis zwischen Ti und C. Im überstöchiometrischen Bereich beginnt der Übergang des Wachstums von Ti_xC_y - zu einer a-C:H:Ti-Schicht und der Anstieg von X_C flacht ab, bis er gegen Ende auf 100 % ansteigt. Die Darstellung in Abb. 4.7 beruht auf EDX-Messungen an den einzelnen, auf Si-Substraten abgeschiedenen, Schichtabschnitten. Ob dieser Verlauf über alle Schichtabschnitte hinweg tatsächlich dem in Abb. 4.7 entspricht, muss mittels z. B. GDOES nachgewiesen werden. Weiterhin werden für eine genaue Aussage zur Stöchiometrie der einzelnen Schichtabschnitte weitere Untersuchungen mittels XPS benötigt. Damit wäre es möglich, die Bindungszustände und damit den Anteil an amorpher C:H- und kristalliner TiC-Phase zu ermitteln.

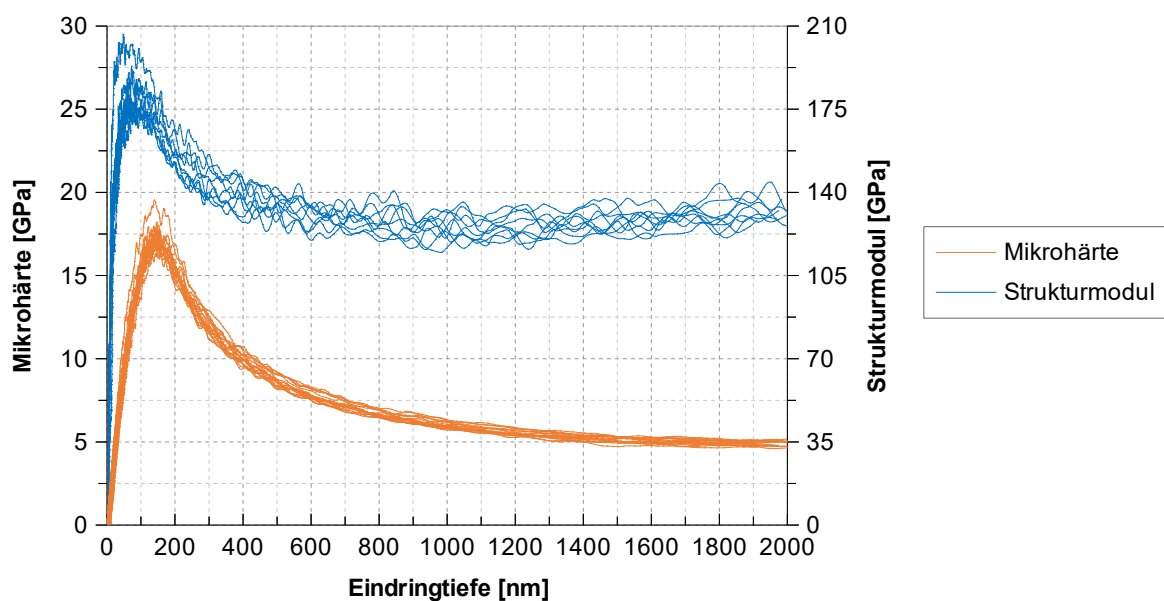


Abb. 4.8: Verlauf von Mikrohärtigkeit und Strukturmodul des optimierten Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems über die Eindringtiefe

Härte und Strukturmodul des optimierten Haftschriftsystems aus Ti_xC_y , a-C:H:Ti und a-C:H betragen 16.9 GPa bzw. 177.8 GPa. Die Abb. 4.8 zeigt den Verlauf von Härte und Strukturmodul über die Eindringtiefe der Indenterspitze. Der zunächst steile Anstieg beider Größen über die ersten nm ist auf atomare Abstoßungskräfte und den Einfluss der Oberflächenrauheit zurückzuführen. Deutlich wird, dass der Strukturmodul im Gegensatz zur Härte bereits bei geringer Eindringtiefe vom Substrat beeinflusst wird, erkennbar an seinem früheren Rückgang. Die Zunahme der Härte im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ti/a-C:H:Ti-Schichtsystemen ist auf die darunterliegende dickere Haftschrift mit eingebetteten Ti-Clustern zurückzuführen^[249]. Nach dem generischen Design-Konzept beruht die Zunahme der Härte auf einer Kombination aus vermindertem Versetzungsgleiten der Ti-Atome in den Ti-Nanoclustern und die Unterbindung des Korngrenzengleitens durch die starke Bindung an die sie umgebende a-C:H-Matrix (siehe auch die HALL-PETCH-Beziehung)^[266].

Die Abb. 4.9 zeigt die Morphologie des Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems als dichte Struktur mit zunächst kolumnarem Gefüge im unteren Bereich. Sie ist am ehesten der Zone T des THORNTON-Modells zuzuordnen und typisch für Schichten, die bei geringen Drücken von wenigen Pa und geringem T/T_M in einem PVD-Verfahren hergestellt werden. Mit steigendem X_C geht diese in eine amorphe Struktur ohne ausgeprägte Gefügemerkmale über. Dies wurde schon in der Vergangenheit bei Schichten mit steigendem X_C beobachtet^[267]. Somit wurde sowohl ein chemisch als auch morphologisch gradierter Übergang geschaffen, welcher die Haftfestigkeit erhöht.

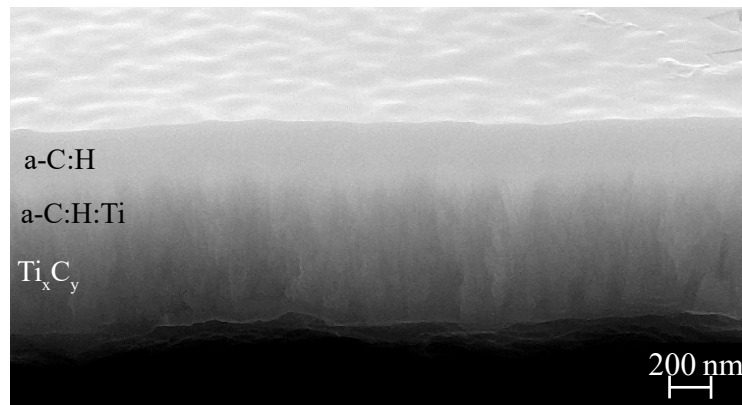
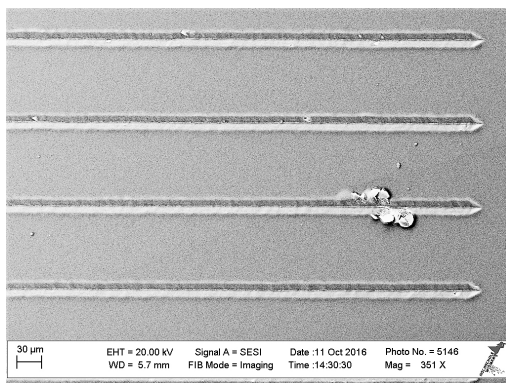


Abb. 4.9: Querschnitt des Ti/ Ti_xC_y /a-C:H:Ti/a-C:H-Haftschriftsystems auf Ti6Al4V-Substrat; perspektivischer Blick von schräg oben auf die Querschnittsfläche

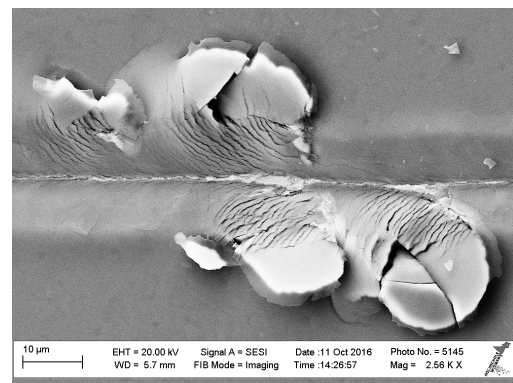
Nanokratztests

Die optimierte Haftschrift ist in Nanokratztests bis zu einer kritischen Last von mindestens 300 mN belastbar (Abb. 4.10a). Schichtschäden treten nur vereinzelt auf (Abb. 4.10b). Ein FIB-Schnitt durch eine Schadenstelle in Abb. 4.11b zeigt, dass sich das Schichtsystem an der Grenz-

fläche zwischen Substrat und Ti-Schicht gelöst hat. Dies kann auf die Bildung einer chemisch stabilen Passivierungsschicht an der Substratoberfläche zurückgeführt werden, die auf Ti-Substraten bei einem Druck von 10^{-3} Pa in < 1 s entsteht. D. h. noch bevor mit der Deposition der Ti-Schicht begonnen wird, hat sich bereits eine dünne Oxidschicht gebildet. Durch einen geringeren Basisdruck und eine ausreichenden Dichtheit des Rezipienten kann dies verhindert werden, was die Haftfestigkeit an dieser Grenzfläche weiter erhöht. Wie bereits zuvor beschrieben, führt der am Rand der Kratzfurche auftretende *Pile-up* zu hohen lokalen Spannungen und Verformungen während des Kratzvorgangs (siehe auch FIB-Schnitt der Kratzfurche in Abb. 4.11a). Ein lokaler Schichtdefekt führt zunächst zum Ablösen der Schicht. Während der Vorwärtsbewegung der Kratzspitze wird die Schicht an den Rändern durch plastische Verformung des Substrat/Schicht-Verbundes nach außen getrieben. Infolgedessen bricht die Schicht, wird von der Kratzspitze abgesichert und schließlich aufgeschoben. Anhand der gezeigten Aufnahmen wird deutlich, wie komplex das auftretende Spannungsfeld und die damit verbundenen Versagensmechanismen der Beschichtungen unter Kratzbelastung sind.

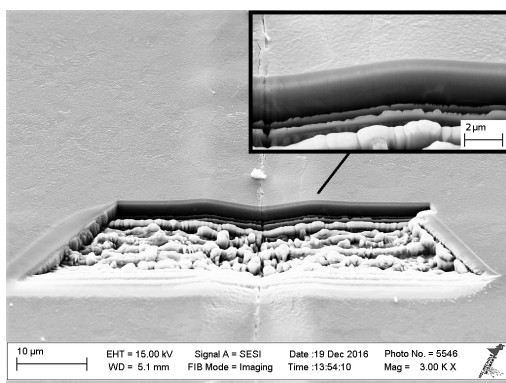


(a)

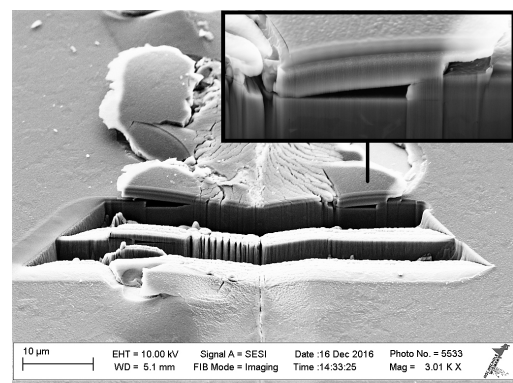


(b)

Abb. 4.10: Kratzfurchen auf dem $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem mit einer Kratzlast bis zu 300 mN (a) und lokaler Schichtschaden im Detail (b)



(a)



(b)

Abb. 4.11: FIB-Schnitt durch Kratzfurche auf $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem an schadloser (a) und schadhafter (b) Stelle

Biegeversuche

Um weitere Informationen zu den Hafteigenschaften des $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystems zu erhalten, wurden 3-Punkt-Biegeversuche durchgeführt. Unter bestimmter Biegekraft und -geschwindigkeit wird die beschichtete Probe auf Biegung belastet. Dabei wird die Substratdehnung an der dem Biegedorn abgewandten Seite über

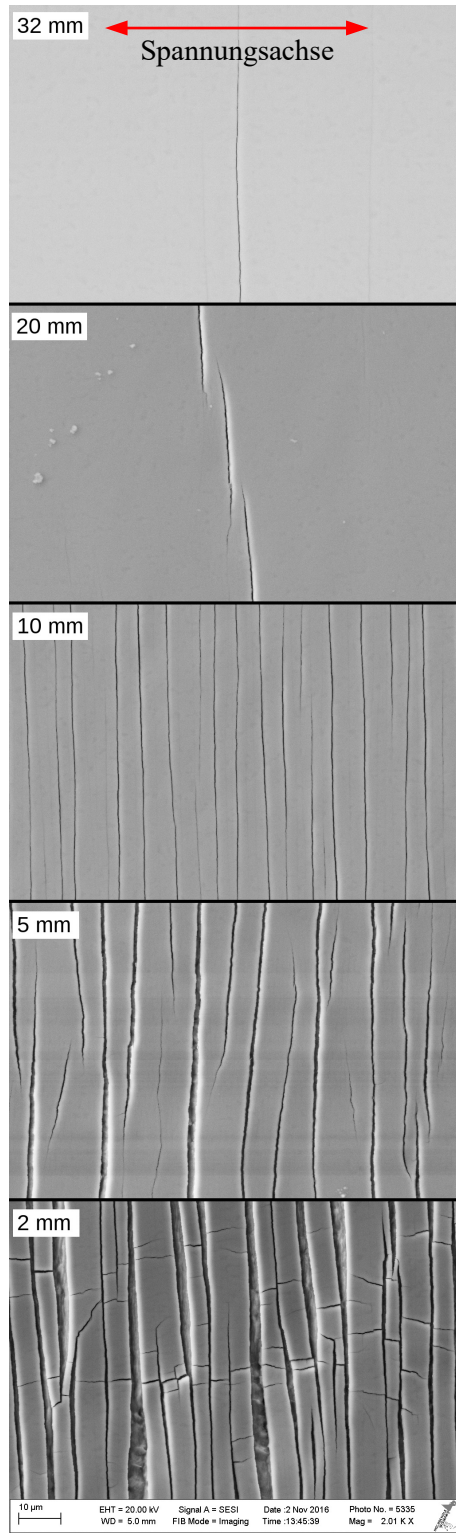


Abb. 4.12: REM-Aufnahmen der gebogenen Proben mit unterschiedlichem Biegeradius. Vergrößerung und Maßstab gelten für alle Aufnahmen.

an der dem Biegedorn abgewandten Seite über Scherkräfte an der Grenzfläche in das Schichtsystem übertragen. Hierdurch werden in der Schicht eventuell vorhandene Druckspannungen zunächst abgebaut, die bei weiterer Biegung und damit Dehnung der Schicht in Zugspannungen übergehen. Wird durch die Dehnung die Zugfestigkeit der Beschichtung überschritten, so kommt es zur Rissbildung senkrecht zur Zugspannungsachse. Nach Eintritt der Rissbildung wird mit größer werdender Biegung/Dehnung eine steigende Anzahl an parallelen Rissen mit kleiner werdenden Rissabständen induziert. Jede Rissbildung geht mit einer Relaxation der Zugspannungen im beobachteten Schichtsegment einher ^[261]. Nach zunächst elastisch-plastischer Verformung der Probe, bleibt nach Entlastung eine plastische Dehnung/Biegung zurück, während die Probe um ihren elastischen Anteil zurückfedert. Hierdurch ergeben sich die sichtbaren zurückbleibenden Rissfugen, die mit zunehmender Dehnung breiter werden. Die Abhängigkeit der Randfaser- und damit Schichtdehnung ϵ_B vom Biegeradius r ist in Abb. 4.14 dargestellt.

$$r = 32 \text{ mm}; \epsilon_B = 1.54 \%$$

Es sind nur vereinzelt Risse unter hoher Vergrößerung an der Schichtoberfläche erkennbar. Dabei treten Risse sowohl in der a-C:H-Schicht als auch in der darunterliegenden gradierten Haftschrift auf. Eine FIB-Präparation in Abb. 4.13 zeigt, dass die Rissinitiierung in der chemisch gradierten $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}$ -Zwischenschicht lokalisiert ist (links im Bild) und anschließend durch die a-C:H-Schicht durchtreten (rechts im Bild).

Dies ist auf die Grenzflächen zwischen den kolumnaren Körnern in der gradierten Haftschrift zurückzuführen. Diese sind strukturelle Schwachpunkte, die bei Zugbelastung zuerst nachgeben. In der darauffolgenden a-C:H-Matrix werden unter Zugbelastung zunächst die intrinsischen Druckspannungen abgebaut. Durch ihre amorphe Struktur verfügt die a-C:H-Matrix über eine höhere Bruchdehnung, weshalb sie erst unter höherer Dehnung infolge der Rissinitiierung in der darunterliegenden, chemisch gradierten Haftschrift einreißt.

$r = 20 \text{ mm}$; $\varepsilon_B = 2.44 \%$

Es werden mehr Risse sichtbar, die deutlich durch die a-C:H-Schicht an die Oberfläche treten.

$r = 10 \text{ mm}$; $\varepsilon_B = 4.76 \%$

Es kommt zu einer starken Segmentierung des Ti/Ti_xC_y/a-C:H-Ti/a-C:H-Schichtsystems.

$r = 5 \text{ mm}$; $\varepsilon_B = 9.09 \%$

Die Segmentierung des Schichtsystems nimmt nur noch geringfügig zu, die Rissbreite wird größer.

$r = 2 \text{ mm}$; $\varepsilon_B = 20 \%$

Die Rissbreite erhöht sich weiter und es werden Risse quer zur Dehnungsrichtung erkennbar. Diese sind das Resultat entweder der Querkontraktion von Schichtsystem und Substrat während der Längsdehnung oder zusätzlicher Spannungen aufgrund der Bildung von Rissen und der fortgeschrittenen plastischen Verformung des Substrates. Weiterhin tritt nun Substratversagen ein. Es kommt bis zu diesem Biegeradius weiterhin zu keiner Abplatzung der Beschichtung, was auf eine hohe Haftfestigkeit des Schichtsystems schließen lässt.

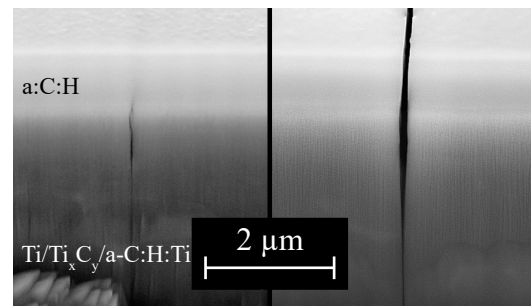


Abb. 4.13: FIB-Schnitt zeigt Rissinitiierung

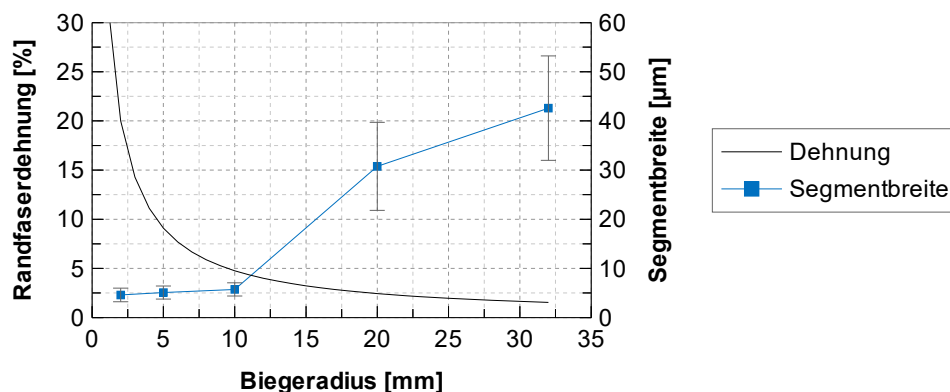


Abb. 4.14: Abhängigkeit der Randfaserdehnung und Segmentbreite des Ti/Ti_xC_y/a-C:H-Ti/a-C:H-Schichtsystems vom Biegeradius; Fehlerbalken: Standardabweichung der Segmentbreite auf einer Probe; (Messpunkte der Segmentbreite sind zur besseren Lesbarkeit mit Linien verbunden)

Die Abb. 4.14 zeigt, dass die Schichtsegmentbreite mit steigender Schichtdehnung abnimmt. Ab einem ε_B von ca. 5 % tritt eine Rissättigung mit einer Segmentbreite von ca. 6 μm ein.

Kristallographische Eigenschaften

Zunächst wurde das unbeschichtete und polierte Ti6Al4V-Substrat untersucht, um die Beschaffenheit des Hintergrundsignals zu ermitteln. Das in Abb. 4.15 in blau dargestellte Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich die α -Ti-Phase (hdP) ($2\theta = 35.4^\circ, 38.5^\circ, 40.5^\circ, 53.2^\circ, 63.5^\circ, 71^\circ, 76.8^\circ, 78.1^\circ$) und nur geringe Anteile an der β -Ti-Phase (krz) ($2\theta = 58^\circ, 71^\circ$). Dies hängt damit zusammen, dass in Ti6Al4V bei Raumtemperatur hauptsächlich die α -Phase vorhanden ist, mit nur geringen Volumenanteilen an β -Phase von (5 ... 10) % [268].

Die Untersuchung des mit dem chemisch gradierten Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem beschichteten Substrates ergibt im Wesentlichen das gleiche Ergebnis. Lediglich in einem Bereich von (30 ... 45)° des Röntgendiffraktogramms werden nun weitere Beugungsreflexe sichtbar, weshalb nur dieser Bereich in Abb. 4.15 als Ausschnitt (orange) dargestellt ist. Zwei Beugungsreflexe lassen sich Phasen aus TiC (kfz) ($2\theta = 36.9^\circ, 41.9^\circ$) zuordnen, was das Vorhandensein stabiler Ti-C-Bindungen in der Haftschrift belegt. Ein eventuell vorhandener Beugungsreflex von kubischem TiC(200) wird durch den α -Ti(101) Peak maskiert. Des Weiteren lässt sich ein Beugungsreflex dem TiO₂ (tetragonal primitiv) ($2\theta = 36^\circ$) in Form von Rutil zuordnen, was den bereits in Abschnitt 4.1.1 durch EDX ermittelten Sauerstoff im Haftschriftsystem erklärt.

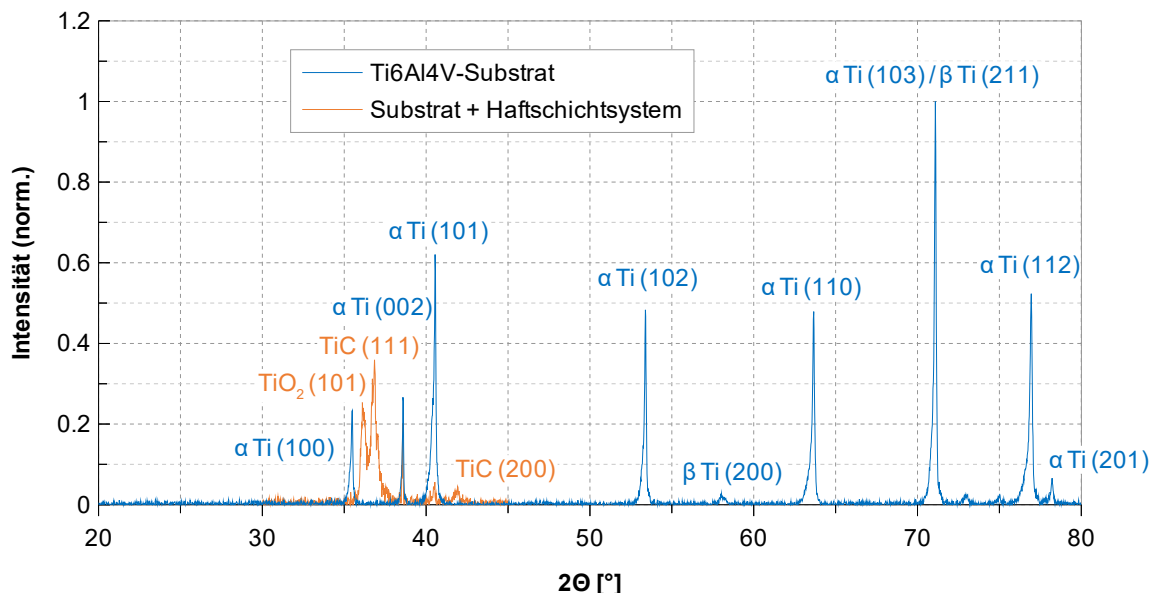


Abb. 4.15: Röntgendiffraktogramme des Ti6Al4V-Substrates (blau, $2\theta = (20 \dots 80)^\circ$) und des Substrates beschichtet mit einem Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem (orange, $2\theta = (30 \dots 45)^\circ$) mit Angabe der MILLER'schen Indizes zeigen hauptsächlich Ti in der α -Phase und das Vorhandensein einer TiC- und TiO₂-Phase

4.2 a-C:H:Cu-Schicht

Nachdem die optimalen Prozessparameter zur Deposition des $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H:Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystems als Haftvermittler und Diffusionsbarriere gefunden sind, wird mit der Deposition der antibakteriellen a-C:H:Cu-Schicht in einem RF-PVD/PECVD-Hybridprozess begonnen. Dabei wird die a-C:H-Matrix durch Dissoziation von C_2H_2 in einem PECVD-Prozess synthetisiert, während gleichzeitig Cu aus einem Cu-Target zerstäubt und in die Schichten eingebaut wird.

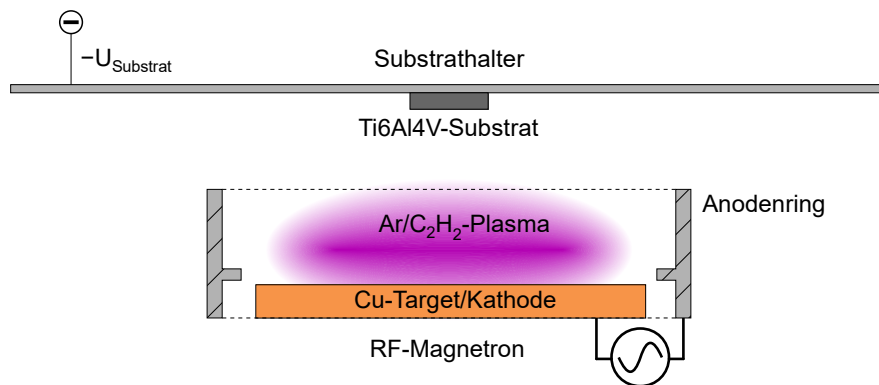


Abb. 4.16: Schematische Darstellung des Magnetron-RF-PVD/PECVD-Prozesses zur a-C:H:Cu-Deposition

Zu beachten ist die bei PVD/PECVD-Hybridprozessen auftretende Targetvergiftung. Da das Cu-Target die Kathode bildet und im Plasma C_2H_2 in positiv geladene Ionen gespalten wird, lagern sich diese auch auf dem Cu-Target ab und reduzieren so dessen Sputterrate ^[80,180]. Die treibenden Prozesse sind unter anderem Chemisorption, Ionenimplantation und Diffusion ^[269].

4.2.1 X_{Cu} und chemische Zusammensetzung der a-C:H:Cu-Schichten

Zur Bestimmung von X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten mittels EDX wurden diese auf Si-Substraten abgeschieden. Dies stellt sicher, dass das $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H:Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem die Ergebnisse nicht verfälscht. In den Schichten wurden neben Cu und C auch Anteile von O und Si (Substrat) gefunden, die für die nähere Betrachtung der Zusammenhänge zwischen X_{Cu} und den Depositionsparametern vernachlässigt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, enthalten die a-C:H-Schichten auch bestimmte Mengen an Wasserstoff, welcher mittels EDX nicht detektiert werden kann. Daher wird in den folgenden Abschnitten allein das $X_{\text{Cu}}:X_{\text{C}}$ -Verhältnis betrachtet.

In Abb. 4.17 sind die Ergebnisse der EDX-Messungen dargestellt, die zeigen, dass X_{Cu} je nach Depositionsparameter (8.8 ... 77.9) % beträgt. Aus Abb. 4.17a wird deutlich, dass eine steigende RF-Leistungsdichte durch eine steigende Plasmadichte und -ionisation und damit einhergehenden höheren Sputterrate des Cu-Targets zu einer Zunahme von X_{Cu} führt. Eine lineare Steigerung der Substratbiasspannung (Abb. 4.17b) führt wiederum zu einer annähernd linearen Reduzierung von X_{Cu} .

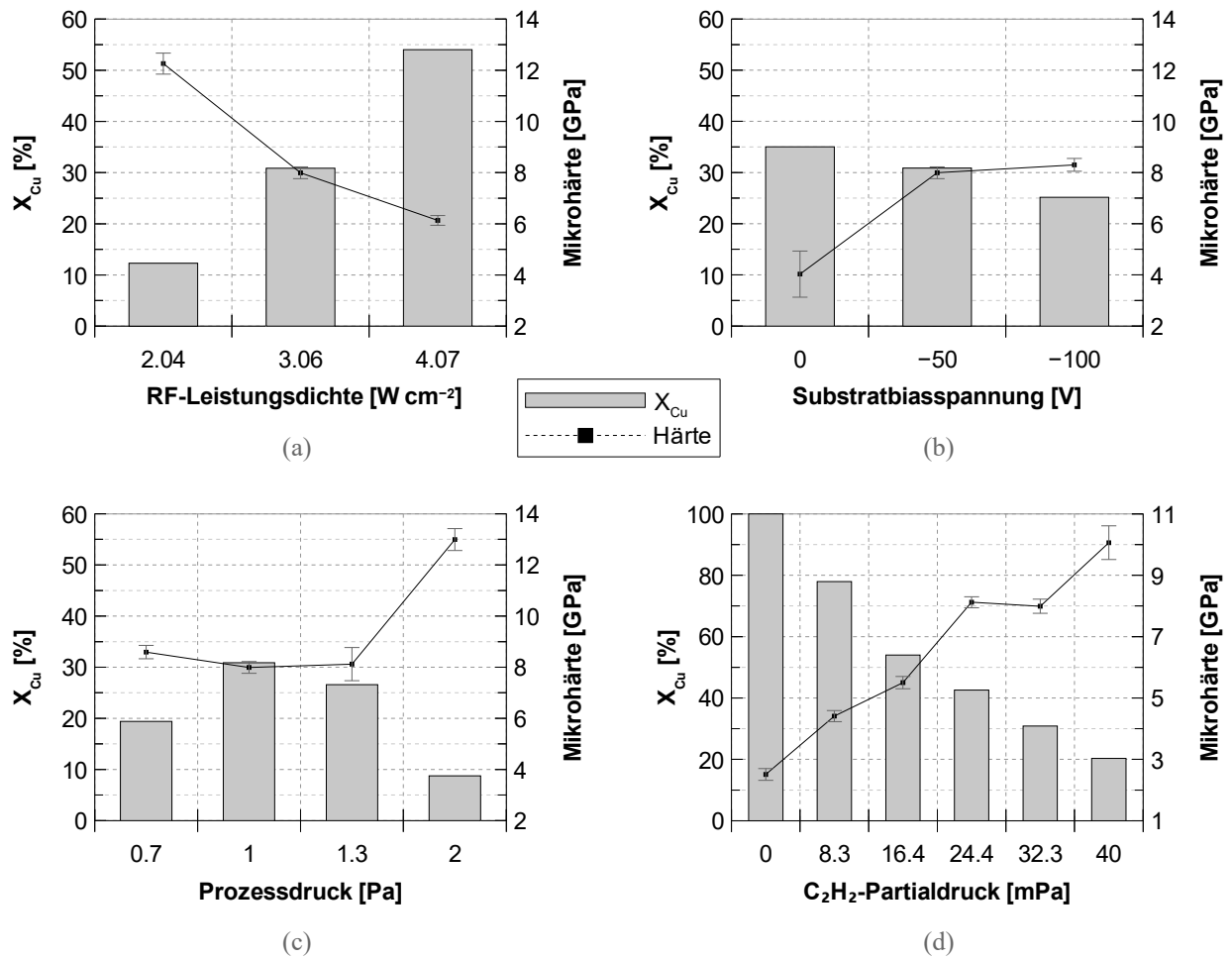


Abb. 4.17: X_{Cu} und Härte der $Ti/Ti_xC_y/a-C:H/a-C:H:Cu$ -Schichtsysteme in Abhängigkeit von der RF-Leistungsdichte (a), der Substratbiasspannung (b), des Prozessdrucks (c) und des C_2H_2 -Partialdrucks (d); Fehlerbalken: Standardabweichung mehrerer Messungen auf einer Probe

Dieser Zusammenhang ist das Resultat von Rücksputtereffekten durch das vermehrte Auftreffen hochenergetischer Ar-Ionen auf die Probenoberfläche, wodurch abgeschiedenes Cu wieder abgetragen wird. Dies wird ebenfalls deutlich in einer reduzierten mittleren Depositionsrates, die durch eine Substratbiasspannung von -50 V von 57 nm min^{-1} auf 29 nm min^{-1} halbiert wird. Des Weiteren ist es möglich, dass bei einer Erhöhung des elektrischen Potentials am Substrat die Deposition von Kohlenwasserstoffionen zur Synthetisierung der $a-C:H$ -Matrix ansteigt, wodurch X_{Cu} weiter sinkt. Die Variation des Prozessdrucks in Abb. 4.17c führt zu einem Maximum von X_{Cu} bei 1 Pa , da hier ein optimales Verhältnis aus Teilchendichte und mittlerer freier Weglänge der Teilchen im Plasma herrscht. Ein niedrigerer Druck führt zu einem geringeren X_{Cu} , da weniger Ar-Ionen zum Zerstäuben des Cu-Targets im Plasma vorhanden sind. Steigt der Druck, nimmt X_{Cu} ebenfalls ab, da sich die mittlere freie Weglänge verringert, was sich ebenfalls negativ auf die Sputterraten auswirkt. Abb. 4.17d zeigt, dass eine Steigerung des C_2H_2 -Partialdrucks zu einem stetigen Abfall von X_{Cu} führt. Dies liegt daran, dass mehr Kohlenwasserstoffmoleküle im Plasma zur Synthetisierung der $a-C:H$ -Matrix vorhanden sind. Gleichzeitig sinkt bei gleichblei-

bendem Gesamtprozessdruck der Ar-Partialdruck, wodurch weniger Ar-Ionen zum Zerstäuben des Cu-Targets zur Verfügung stehen. Ein weiterer Grund ist eine Erhöhung der bereits angesprochenen Targetvergiftung, indem die Targetoberfläche großflächiger mit einer Schicht aus Kohlenwasserstoffen belegt wird. Beides führt dazu, dass die Sputterrate des Cu und dadurch dessen Stoffmengenanteil in der a-C-H:Cu-Schicht verringert wird.

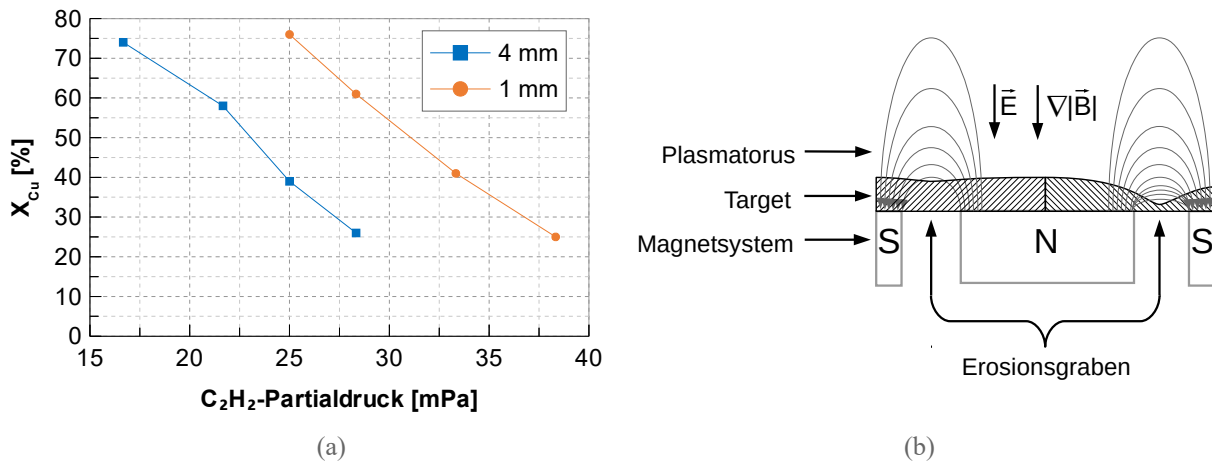


Abb. 4.18: Vergleich von X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten in Abhängigkeit von der Erosionsgrabentiefe des Cu-Targets (1 mm; 4 mm) (a) und Skizze der Konfiguration des Magnetfeldes eines Magnetrons bei unterschiedlicher Erosionsgrabentiefe (b)

Ein weiterer Einfluss auf X_{Cu} kann sich durch die Form des Cu-Targets ergeben, da diese die Konfiguration des Magnetfeldes direkt über der Targetoberfläche bestimmt. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden a-C:H:Cu-Schichten mit einem Cu-Target bei unterschiedlicher Erosionsgrabentiefe (1 mm und 4 mm) hergestellt. Dabei wurde der in Abb. 4.18a dargestellte Zusammenhang festgestellt. Mit steigender Erosionsgrabentiefe ist ein geringerer C_2H_2 -Partialdruck zur Deposition der a-C:H:Cu-Schichten notwendig. Dies kann mit einer genauen Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge eines Magnetrons erklärt werden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.5.4). Mit fortschreitendem Gebrauch eines planaren Sputtertargets auf einem Magnetron ergibt sich durch den entstehenden Plasmatorus ein ungleichmäßiger Abtrag des Cu-Targets. Das Cu-Target erodiert an den Stellen des höchsten Ionisationsgrades und damit der höchsten Plasmaintensität am stärksten. Dadurch ergibt sich der typische Erosionsgraben, der sich mit fortschreitendem Gebrauch des Cu-Targets vertieft. In Abb. 4.18b sind die physikalischen Zusammenhänge mit einem Vergleich der unterschiedlichen Erosionsgrabentiefe (links 1 mm; rechts 4 mm) skizziert. Da $\nabla|\vec{B}|$ in Richtung des Targets zeigt, wird die Dichte der Magnetfeldlinien über der Targetoberfläche mit steigender Erosionsgrabentiefe größer, da sich die Targetoberfläche den Magneten nähert. Des Weiteren führt der relativ enge Erosionsgraben zum sogenannten Hohlkathodeneffekt ^[270], bei dem die Elektronen zwischen den beiden Seiten des Erosionsgraben hin und

her reflektiert werden. Dadurch steigen der Ionisationsgrad und die Plasmadichte direkt über der Targetoberfläche weiter an. Als Folge steigt in industriellen Sputterprozessen die Sputterrate, da dort der Erosionsgraben zur besseren Ausnutzung des vorhandenen Targetmaterials breit ausfallen. In Laboranlagen mit Targets von wenigen cm Durchmesser wird jedoch häufig eine Reduzierung der Sputterrate gemessen. Dieser Effekt ist zwar bekannt, aber die Ursachen sind bisher wenig erforscht. Ein Grund kann sein, dass die zerstäubten Atome direkt auf der gegenüberliegenden Seite des Erosionsgrabens abgeschieden werden. Ein Teilchenstrom in Richtung des Substrates entsteht dann vor allem durch Stöße der zerstäubten Atome mit der Sputteratmosphäre. In reaktiven Sputterprozessen kann ein weiterer Grund eine steigende Zersetzung des C_2H_2 durch den höheren Ionisationsgrad des Plasmas in diesem Bereich sein. Die Kohlenwasserstoffmoleküle lagern sich dadurch verstärkt an der Targetoberfläche an, was die Sputterrate und dadurch X_{Cu} in den Schichten weiter senkt.

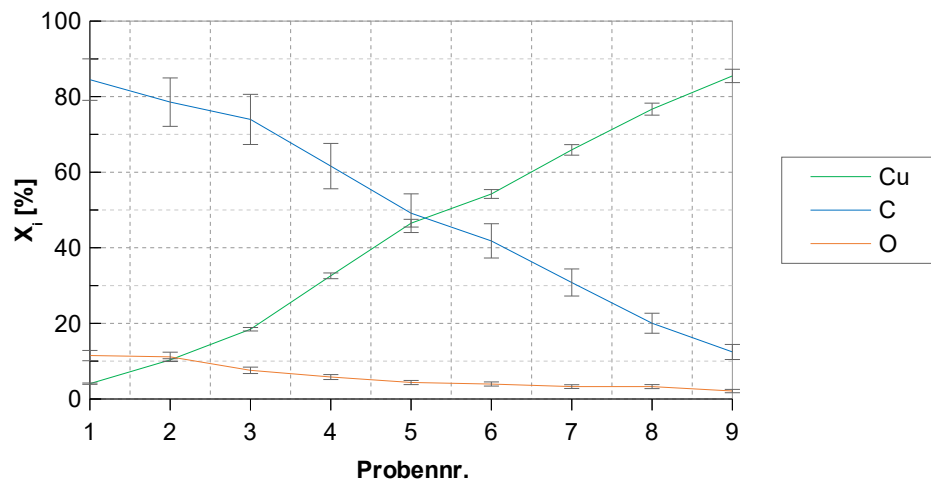


Abb. 4.19: Vergleich von X_{Cu} , X_C und X_O in den a-C:H:Cu-Schichten unterschiedlicher Proben; Fehlerbalken: Standardabweichung der quantitativen EDX-Auswertung

Wie bereits beschrieben, enthalten die Schichten auch gewisse Mengen an Sauerstoff von $X_O = (2.1 \dots 11.5) \%$. Die Abb. 4.19 zeigt die Stoffmengenanteile von Cu, C und O in den a-C:H:Cu-Schichten unterschiedlicher Proben. Sauerstoff kann in den Schichten sowohl als C-O als auch Cu-O gebunden sein. Mittels Feinbereichselektronenbeugung wurde z. B. das Vorhandensein von Cu_2O -Kristalliten in den abgeschiedenen a-C:H:Cu-Schichten nachgewiesen. Zudem ist es möglich, dass die a-C:H-Matrix um die Cu-Nanopartikel weniger quervernetzt ist und daher ein Teil des Sauerstoffs an freie Bindungsstellen in der a-C:H-Matrix gebunden wird ^[271]. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sich Cu-O-C-Bindungen bilden, was in XPS-Messungen festgestellt werden kann. Diese stellen eine chemische Bindung zwischen der a-C:H-Matrix und den Cu-Nanopartikeln her. In der Plasmaphase wird der freie Sauerstoff den Kohlenstoff jedoch hauptsächlich oxidieren und das Reaktionsprodukt in Form von gasförmigem CO bzw. CO_2 ab-

führen. Es ist daher eine Abhängigkeit zwischen X_{Cu} und X_{O} zu erwarten. In Abb. 4.19 und 4.21 ist erkennbar, dass X_{O} mit steigendem X_{Cu} abnimmt. Dies und die Tatsache, dass das Cu-Target vor jedem Depositionsprozess für 5 min vorgesputtert wurde, lassen darauf schließen, dass der Sauerstoff nicht ausschließlich als im Cu-Target gebundenes CuO_x zerstäubt wird. Stattdessen wird dieser zusätzlich aus der Gasphase in die Schichten eingebaut. Mögliche O-Quellen sind das Restgas im Rezipienten, eindringender Sauerstoff aus der Atmosphäre durch undichte Stellen im Rezipienten und die Spaltung von im Rezipienten verbliebener Restfeuchtigkeit (Spaltung des H_2O in OH-Radikale sowie H^+ und O^- -Ionen im Plasma). Eine Restgasanalyse mittels Quadrupol-Massenspektrometrie nach Erreichen des Basisdrucks von $p_{\text{B}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ Pa und mehrmaligem Spülen mit Ar liefert das in Abb. 4.20 dargestellte Massenspektrum.

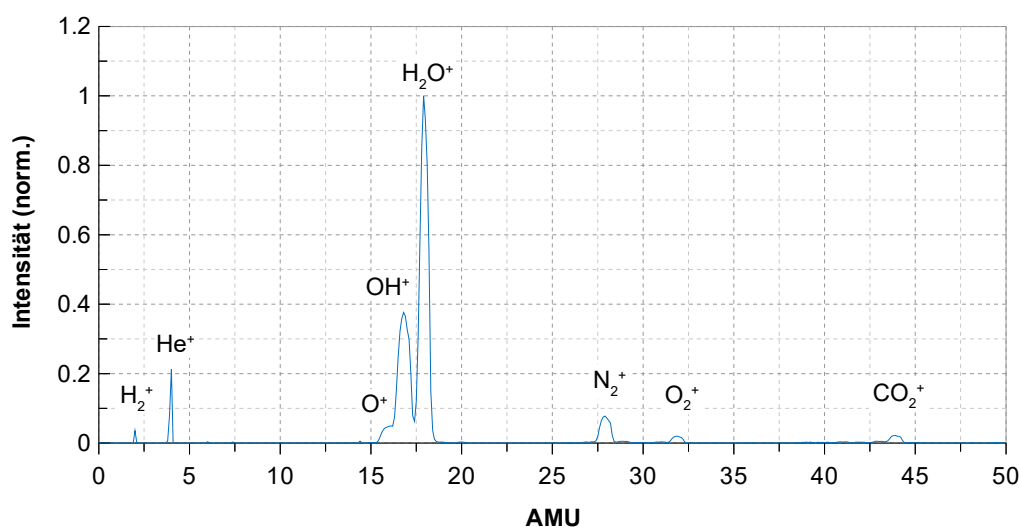


Abb. 4.20: Massenspektrum der Restgasanalyse

Die ersten beiden Linien bei 2 und 4 AMU sind Spuren von H_2^+ sowie He^+ zuzuordnen. Deutlich zu erkennen sind weitere intensive Linien bei 16 AMU (O^+), 17 AMU (OH^+) und 18 AMU (H_2O^+), die auf die im Rezipienten enthaltene Restfeuchtigkeit zurückzuführen sind. Daneben finden sich Linien geringer Intensität bei 28 AMU (N_2^+) sowie 32 AMU (O_2^+). Das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Linien liegt bei ca. 3.9:1. Luft besteht aus ca. 78 % N_2 und 21 % O_2 , was einem Verhältnis von 3.7:1 entspricht. Der Peak bei 44 AMU kann CO_2^+ zugeordnet werden. Dieser geht typischerweise mit einem CO^+ -Peak als Ionisationsfragment ebenfalls bei 28 AMU einher, dessen Signal den Peak des N_2^+ überlagert, wodurch das leicht erhöhte Verhältnis zwischen N_2 und O_2 erklärt werden kann. Somit ist die hauptsächliche O-Quelle neben einem geringen Anteil von Leckageluft die im Rezipienten verbliebene Restfeuchtigkeit. Diese kann durch Ausheizen des Rezipienten und eine Reduzierung des Basisdrucks vor Beginn der Depositionsprozesse verringert werden. Weiterer Sauerstoff kann durch das Oxidieren der oberflächennahen Cu-Nanopartikel beim Kontakt mit Luft in die a-C:H:Cu-Schichten gelangt sein.

Die gegenläufige Abhängigkeit zwischen X_{Cu} und X_{O} kann unter der Annahme, dass n_{O} im Rezipienten bei jedem Depositionsprozess konstant ist, folgendermaßen erklärt werden. X_{Cu} kann, wie bereits festgestellt, über eine hohe Sputterleistung und einen geringen C_2H_2 -Partialdruck erhöht werden. Beides steigert die Sputterrate des Cu und damit die Schichtwachstumsrate, was bedeutet, dass die verfügbare Zeit, die für Reaktionen zwischen den gerade abgeschiedenen Cu-Atomen und den auf die Schichtoberfläche auftreffenden O-Atomen sinkt. Es ist ebenfalls möglich, dass zerstäubtes Cu den O_2 -Partialdruck durch Sublimation verringert.

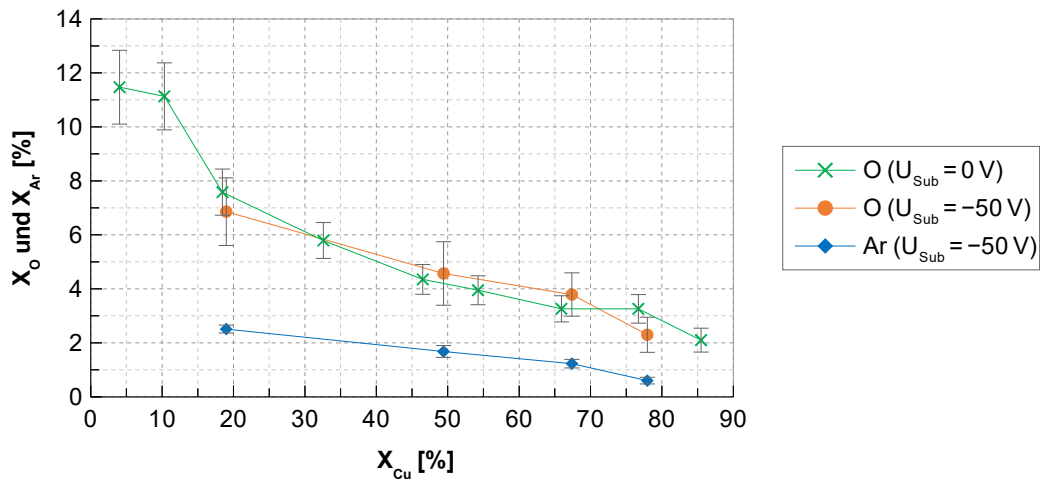


Abb. 4.21: Abhängigkeit von X_{Ar} und X_{O} in den a-C:H:Cu-Schichten von X_{Cu} und Substratbiasspannung; Fehlerbalken: Standardabweichung der quantitativen EDX-Auswertung

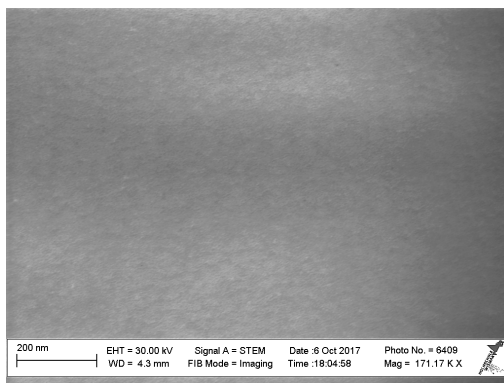
Darüber hinaus wird in Abb. 4.21 deutlich, dass die Substratbiasspannung im betrachteten Bereich keinen sichtbaren Einfluss auf X_{O} hat. Die Substratbiasspannung erzeugt ein schwaches E-Feld im oberflächennahen Bereich des Substrates. Dadurch kommt es zu einem intensiven Ar^+ -Ionenbeschuss, wodurch diese in die Schichten einbaut werden. Es wird deutlich, dass die oben genannte gegenläufige Abhängigkeit auch zwischen X_{Cu} und X_{Ar} auftritt. Dies stützt die oben beschriebene Hypothese der höheren Depositionsrate, da hier die gleichen Zusammenhänge verantwortlich gemacht werden können.

4.2.2 Schichtmorphologie

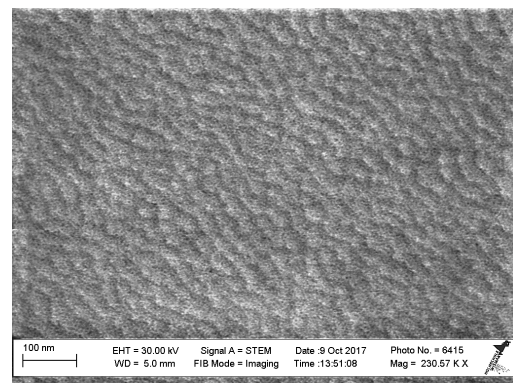
Zur Charakterisierung der Morphologie der a-C:H:Cu-Schichten wurden diese auf NaCl-Substraten abgeschieden, in Methanol abgelöst und auf Ni-Netze präpariert. Anschließend wurde ein Bereich der so erhaltenen Proben mittels einer Gallium-Ionenfeinstrahlanlage ausgedünnt und im RTE-M mit $E_{\text{A}} = 30 \text{ kV}$ durchstrahlt.

Als amorphes Material zeigt a-C:H keine erkennbaren Mikrostrukturen (Abb. 4.22a). Durch den Zusatz von Cu werden bereits bei $X_{\text{Cu}} = 7 \%$ homogen verteilte Cu-Nanopartikel sichtbar, die in eine a-C:H-Matrix eingebettet sind (Abb. 4.22b). Diese werden in Hellfeldaufnahmen als punkt-

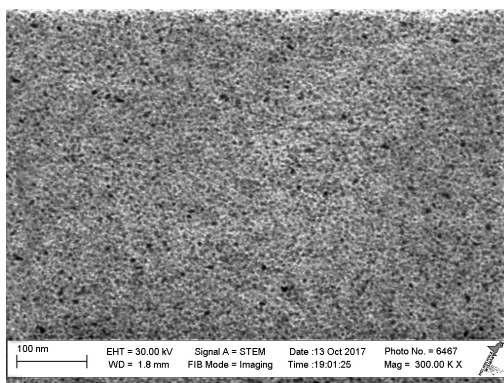
förmige, dunkle Strukturen in der helleren a-C:H-Matrix erkennbar, da die transmittierten Elektronen an den Gittern der Cu-Kristalle stärker in den BRAGG-Reflexen gestreut werden. Der Partikeldurchmesser beträgt ca. (1 ... 4) nm. Wird X_{Cu} erhöht, werden die Cu-Strukturen deutlicher erkennbar. Der Durchmesser der Cu-Nanopartikel steigt von ca. (1.5 ... 10) nm bei $X_{\text{Cu}} = 21\%$ auf (8 ... 22) nm bei $X_{\text{Cu}} = 62\%$ (Abb. 4.22c und d). Eine Substratbiasspannung von -50 V während des a-C:H:Cu-Depositionsprozesses hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Schichtmorphologie oder die Größe der Cu-Nanopartikel. Dies kann jedoch auch am Präparationsprozess und einem veränderten Schichtwachstum auf den nicht leitenden NaCl-Kristallen liegen. Ein Einfluss des Ionenstrahlausdünnens auf die Schichtmorphologie kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren muss der durchstrahlbare Probenbereich durch die geringe Beschleunigungsspannung im RTEM sehr dünn ausfallen (wenige 10 nm).



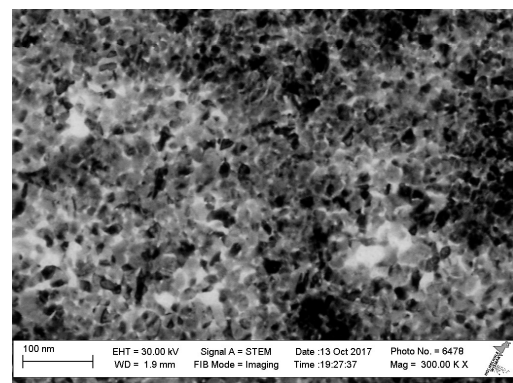
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 4.22: RTEM-HF-Aufnahmen einer a-C:H-Schicht (a), einer a-C:H:Cu-Schicht mit $X_{\text{Cu}} = 7\%$ (b) einer a-C:H:Cu-Schicht $X_{\text{Cu}} = 21\%$ (c) sowie einer a-C:H:Cu-Schicht $X_{\text{Cu}} = 62\%$ (d)

Bei der Verwendung einer Substratbiasspannung von -50 V und einem hohen $X_{\text{Cu}} > 90\%$ wird in REM-Aufnahmen jedoch eine Veränderung der Schichtmorphologie sichtbar. Diese spezifische Mikrostruktur ist das Resultat einer erhöhten Oberflächendiffusion der Cu- und C-Adatome. Die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion von Adatomen auf dem Substrat wird im Wesentli-

chen durch die Höhe der Substrattemperatur und Substratbiasspannung bestimmt. Die Adatome bewegen sich dadurch während des Schichtwachstums auf eine energetisch günstigere Position, was zu einem kolumnaren Schichtwachstum führt. Diese stabförmige Morphologie kann aufgrund der oben beschriebenen Probenpräparation und dem geringen durchstrahlbaren Bereich im RTEM nicht aufgelöst werden. In REM-Aufnahmen (Abb. 4.23a) wird die spezifische Morphologie jedoch deutlich. Es ist zu erkennen, dass von der a-C:H-Schicht aus stäbchenförmige Cu-Strukturen gewachsen sind, die von einer a-C:H-Matrix umgeben sind (Abb. 4.23b).

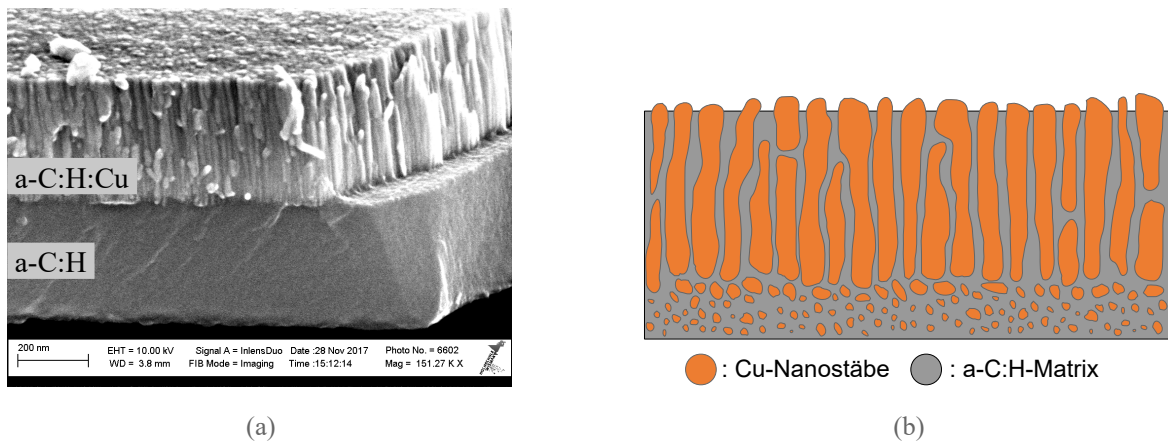


Abb. 4.23: REM-Aufnahme der Schichtmorphologie einer a-C:H:Cu-Schicht ($X_{\text{Cu}} = 89\%$) abgeschieden mit Substratbiasspannung (-50 V) im Querschnitt (a) und schematische Darstellung der Morphologie (b)

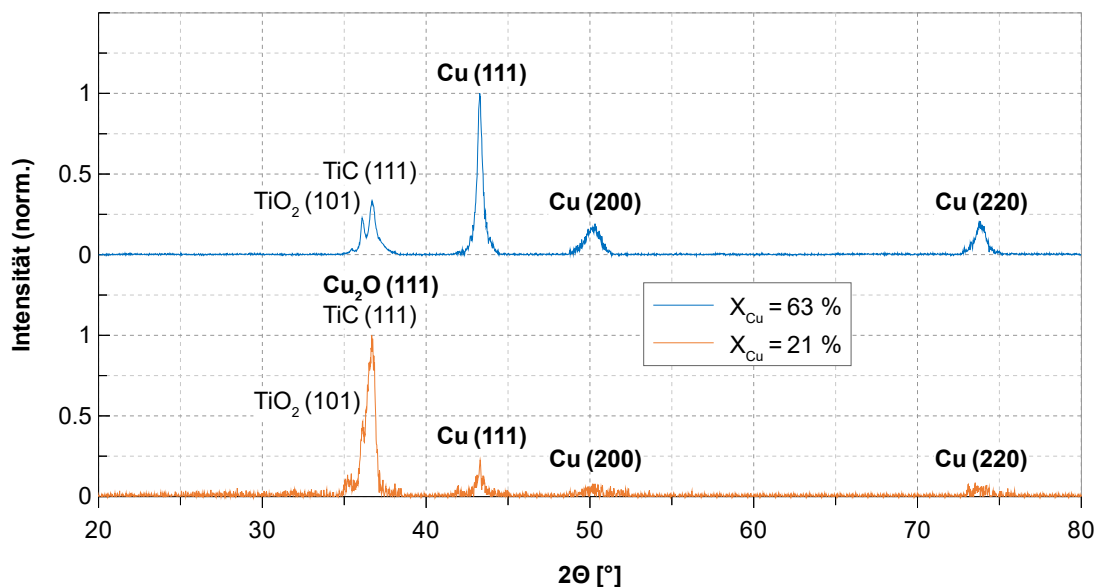


Abb. 4.24: Röntgendiffraktogramme zweier a-C:H:Cu-Schichten ($X_{\text{Cu}} = 12\%$ und $X_{\text{Cu}} = 63\%$) mit Angabe der MILLER'schen Indizes

Anhand der Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.24 kann nachgewiesen werden, dass elementares Cu (kfz) ($2\theta = 43.1^\circ, 50^\circ, 73.9^\circ$) in den a-C:H:Cu-Schichten vorhanden ist. Bei $X_{\text{Cu}} = 21\%$ sind die Beugungsreflexe nur schwach und bei $X_{\text{Cu}} = 63\%$ deutlich ausgeprägt. Ein eventuell vorhan-

dener Cu_2O -Beugungsreflex bei $2\theta = 36.9^\circ$ wird vom TiO_2 - und TiC -Reflex maskiert. Die Beugungsreflexe des $\text{Cu}(200)$ und $\text{Cu}(220)$ sind im Gegensatz zu denen von Ti (siehe Abb. 4.15 in Abschnitt 4.1.4) verbreitert, was bei nanokristallinen Werkstoffen häufig beobachtet wird. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von nanokristallinen Partikeln in der Größenordnung von $< 100 \text{ nm}$, was kohärent mit den in RTM-Aufnahmen gezeigten Cu -Nanopartikeln ist. Mittels der SCHERRER-Gleichung ^[272] kann die Größe der Nanopartikel berechnet werden. Diese Verbreiterung kann jedoch gleichermaßen die Folge lokaler Gitterspannungen aufgrund von Verschiebungen der Elementarzellen um ihre Normalpositionen in den Nanokristallen sein, welche in nanokristallinen Werkstoffen häufig vorkommen.

4.2.3 Mikrohärte und Strukturmodul

In Abb. 4.17 ist neben dem ermittelten X_{Cu} auch die Härte in Abhängigkeit relevanter Depositionsparameter dargestellt. Alle Schichten wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einer Substratbiasspannung von -50 V hergestellt. Scheidet man auf das $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem eine a-C:H:Cu -Schicht ab, so kommt es je nach X_{Cu} zu einer Reduzierung der Härte von 13 GPa ($X_{\text{Cu}} = 8.8 \%$) auf 4.4 GPa ($X_{\text{Cu}} = 77.9 \%$). Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass bei Zunahme von X_{Cu} die Härte der Schichten hauptsächlich von den mechanischen Eigenschaften des Cu bestimmt wird, sofern während des Prozesses eine Substratbiasspannung genutzt wird. Bei allgemeiner Betrachtung der Ergebnisse in Abb. 4.26 ist ein näherungsweise linearer Zusammenhang ($R^2 = 0.84$; t-Test: $\text{PG } 8.69 > 2.624$ $t_{(f=14, p=98 \%)}$ = signifikant) zwischen X_{Cu} und der Härte der Schichten zu beobachten. So beträgt die Härte von Cu -Schichten in dieser Arbeit 2.51 GPa , was mit Literaturwerten für dünne Cu -Schichten übereinstimmt ^[273]. Des Weiteren wurde in verschiedenen Arbeiten festgestellt, dass der Zusatz von Metallen den sp^2 -Anteil in a-C:H -Schichten erhöht und so deren Härte ebenfalls reduziert ^[169–172].

Die mit $H_{\text{ind}} = 13 \text{ GPa}$ härteste a-C:H:Cu -Schicht wurde bei einem Prozessdruck von 2 Pa hergestellt. Zum einen führt der hohe Prozessdruck zu einem geringen X_{Cu} und zum anderen senkt er die Depositionsrate, was zu einer geringen a-C:H:Cu -Schichtdicke führt. Daher kommt der Einfluss des darunterliegenden harten $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystems auf das Ergebnis der Härtemessung stärker zum tragen. Auffällig ist, dass sich die Härte durch das Anlegen einer Substratbiasspannung von -50 V bei gleichbleibendem $X_{\text{Cu}} = 35 \%$ von 4.03 GPa auf 8 GPa verdoppelt (siehe Abb. 4.17b). Dies wird besonders bei einer vergleichenden Betrachtung der Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für a-C:H:Cu -Schichten mit gleichem X_{Cu} in Abb. 4.25 deutlich.

Bei Betrachtung der Zusammenhänge in Abb. 4.26a wird deutlich, dass die a-C:H -Matrix ohne Anlegen einer Substratbiasspannung in einem breiten Bereich von $X_{\text{Cu}} = (18 \dots 61) \%$ geschwächt wird. Die gemessenen Härtewerte liegen zwischen $(2 \dots 4) \text{ GPa}$ und damit im Bereich

graphitähnlicher Kohlenstoffschichten. Ein Grund dafür kann sein, dass die Substratbiasspannung durch Subplantationseffekte der Schwächung der a-C:H-Matrix durch das Cu entgegenwirkt, indem es deren sp^3 -Anteil erhöht. Einen zusätzlichen Einfluss haben Rücksputtereffekte. Durch die Substratbiasspannung werden Ar^+ -Ionen auf das Substrat beschleunigt und entfernen beim Auftreffen einzelne, hauptsächlich schwach gebundene Teilchen aus der Schicht. Zu diesen zählt unter anderem H ^[274], dessen Stoffmengenanteil ebenfalls einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von a-C:H-Schichten hat (siehe Abschnitt 2.5.1).

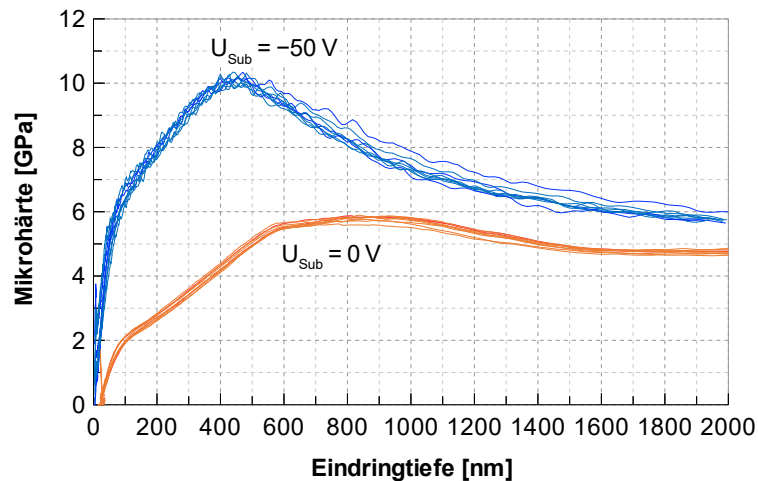


Abb. 4.25: Verläufe der Mikrohärte über die Eindringtiefe von Ti/Ti_xC_y/a-C:H/Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystemen abgeschieden mit (-50 V, blau) und ohne (orange) Substratbiasspannung im Vergleich; X_{Cu} = 60 %

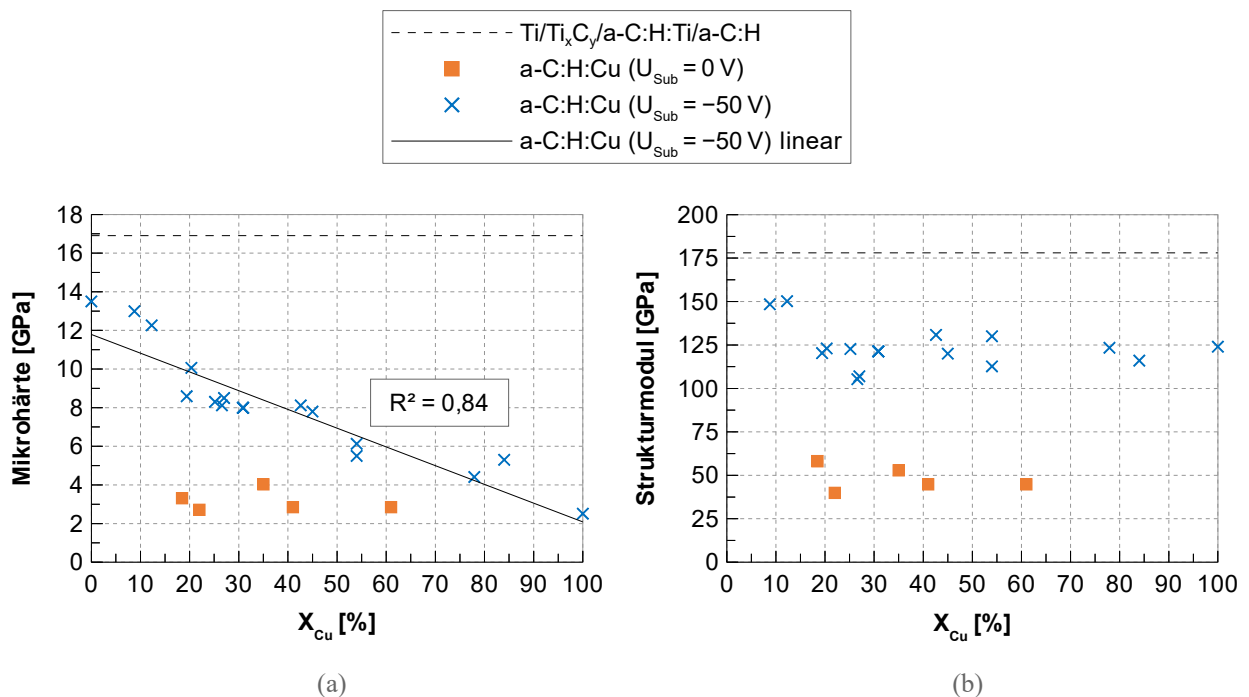


Abb. 4.26: Mikrohärte und Strukturmodul der a-C:H:Cu-Schichten in Abhängigkeit von X_{Cu} und Substratbiasspannung

Dadurch bleiben nur die stärker gebundenen Teilchen in der Schicht zurück, was die Härte erhöht. Wie bereits in den EDX-Messungen festgestellt, werden durch die Substratbiasspannung geringe Mengen an Ar-Atomen in die Schichten eingebaut. In der Literatur wird ein sinkender sp^3 -Anteil bei gleichzeitiger Erhöhung der Schichthärte mit dem Einbau von Ar-Atomen beobachtet [275]. Die wesentlichen Zusammenhänge müssen atomarer Natur sein, da keine Änderung der Schichtmorphologie (Größe und Verteilung der Cu-Nanopartikel) durch Anlegen einer Substratbiasspannung erkennbar ist (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2). Zur Klärung der genauen Zusammenhänge bedarf es weiterer Forschung. Eine Erhöhung der Substratbiasspannung auf -100 V führt zu einer nur geringen Steigerung der Härte, die hauptsächlich auf eine Reduzierung von X_{Cu} aufgrund oben genannter Rücksputtereffekte zurückgeführt werden kann.

Der Strukturmodul der a-C:H:Cu-Schicht liegt je nach Kombination der Depositionsparameter zwischen 40 GPa und 148 GPa. Aus Abb. 4.26b geht hervor, dass er im Gegensatz zur Härte bei Verwendung einer Substratbiasspannung weniger stark durch X_{Cu} beeinflusst wird. Des Weiteren ist kein linearer Zusammenhang zwischen dem Strukturmodul und X_{Cu} feststellbar. Insgesamt weisen alle Proben jedoch einen geringeren Strukturmodul als die ungefüllten a-C:H-Schichten aus Abschnitt 4.1.2 auf und sind somit elastischer. Dies ist ebenfalls auf den Einfluss der Cu-Nanopartikel zurückzuführen. Auffällig sind auch hier die Proben, die ohne Substratbiasspannung hergestellt wurden. Sie weisen einen verringerten Strukturmodul von $E_{\text{St}} = (40 \dots 9)\text{ GPa}$ gegenüber $E_{\text{St}} = (105 \dots 148)\text{ GPa}$ der Proben, die mit einer Substratbiasspannung von -50 V hergestellt wurden, auf. Es wird deutlich, dass die Verwendung einer Substratbiasspannung während der Deposition der a-C:H:Cu-Schichten einen deutlichen Einfluss auf deren mechanische Eigenschaften hat.

4.2.4 Spektrale Plasmaanalyse

Der Verlauf von X_{Cu} über den Schichtquerschnitt der a-C:H:Cu-Schichten ist für deren mechanische Eigenschaften und die spätere Cu-Freisetzung von besonderem Interesse. Die in situ Spektralanalyse des Prozessplasmas mittels OES liefert durch Auswertung des erhaltenen Linienspektrums Informationen zu den im Plasma enthalten Ionen und deren Häufigkeit. Den diskreten Emissionslinien des Spektrums werden Ionen bestimmter Elemente aus Literaturwerten zugeordnet. Ein solches normiertes Linienspektrum des Plasmas im RF-PVD/PECVD-Hybridprozess unter Verwendung eines Cu-Targets in reiner Ar-Atmosphäre ist in Abb. 4.27 dargestellt. Als größte Datenbank liefert für diese Arbeit die ATOMIC SPECTRA DATABASE LINES FORM des NIST die nötigen Werte zur Identifikation der Ionenspezies.

Betrachtet man das Linienspektrum, so erkennt man ausgeprägte Emissionslinien bei 325.01 nm, 327.61 nm, 419.61 nm, 750.06 nm, 763.18 nm sowie 811.52 nm. In Tab. 9 findet sich eine Auflis-

tung der gemessenen Linien mit Zuordnung der jeweiligen Ionenspezies aus der Literatur sowie Angabe der Übergänge zwischen den Elektronenkonfigurationen beider Zustände.

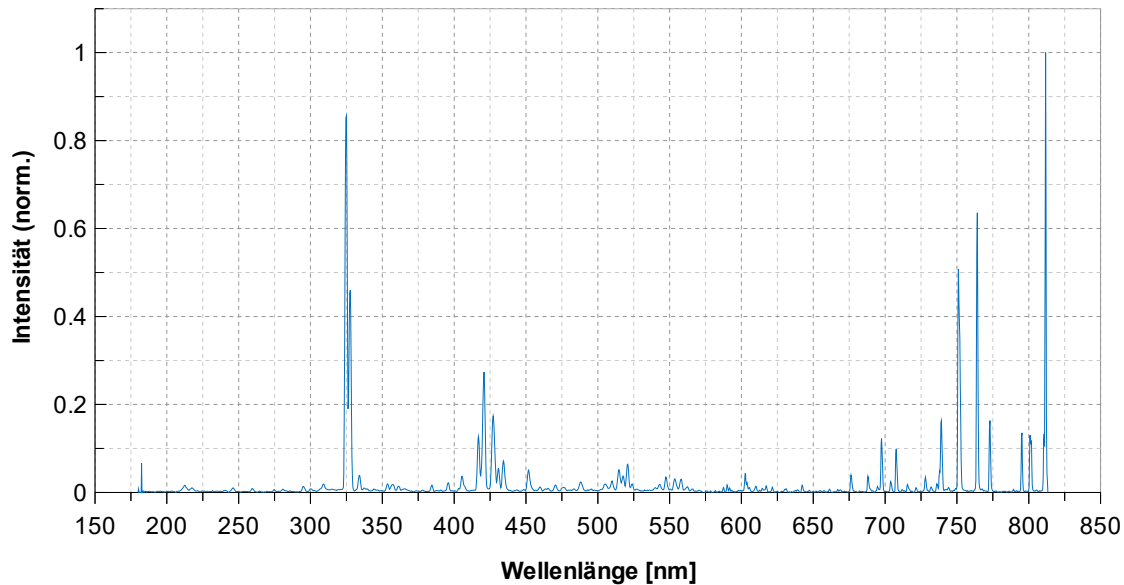


Abb. 4.27: Exemplarisches Linienspektrum des Prozessplasmas im Bereich von (180 ... 820) nm mit Cu-Target; Entladebedingungen: $P = 100 \text{ W}$, $p_A = 1 \text{ Pa}$

Die ersten beiden Linien bei 325 nm und 327 nm sind dem Cu^+ -Ion, die darauffolgenden Emissionslinien von $\approx (750 \dots 811) \text{ nm}$ den metastabilen Ar-Ionen zuzuordnen. Es fällt auf, dass die Intensität der Emissionslinie für Ar-Ionen bei 811.52 nm ca. doppelt so groß ist, wie die bei 750.06 nm und 763.18 nm. Da diese hochenergetischen Ar-Ionen das Ergebnis von Kollisionen mit hochenergetischen Elektronen sind, kann dies auf einen ausgeprägten sogenannten MAXWELL-Schwanz in der Elektronenenergieverteilungsfunktion hindeuten [276].

Tab. 9: Zuordnung der gemessenen Spektrallinien zur jeweiligen Ionenspezies

Ionenspezies	Wellenlänge der Spektrallinie in nm		Übergang	
	gemessen	Literatur	unteres Niveau	oberes Niveau
Cu I	325.01	324.85 [277]	$3d^{10}4s$	$3d^{10}4p$
	327.61	327.49 [277]	$3d^{10}4s$	$3d^{10}4p$
Ar I	419.61	419.95 [278]	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})5p$
	750.06	750.59 [278]	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4p$
	763.18	763.72 [278]	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$
	811.52	811.75 [278]	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$

Im Allgemeinen hängt die Intensität der beobachteten Emissionslinien von unterschiedlichen Faktoren, wie Teilchendichte der Spezies, Elektronendichte und der Elektronenenergievertei-

lungsfunktion, ab. Darüber hinaus kann ein Teil der emittierten Lichtquanten an Oberflächen und Plasmateilchen gestreut, reflektiert oder absorbiert werden. Wird dem RF-PVD/PECVD-Hybridprozess C_2H_2 zugeführt, so ist zu beobachten, dass die Intensität der Cu^+ -Linien mit Fortschreiten des Depositionsprozesses abnimmt (siehe Abb. 4.29b). Unter der Voraussetzung, dass während des Depositionsprozesses bei konstanten Prozessparametern die Elektronendichte und deren Energieverteilung ebenfalls konstant bleiben und sich nur die Teilchendichte der beobachteten Spezies zeitlich ändert, können Rückschlüsse auf den Anteil an Cu^+ -Ionen im Plasma und damit auf die Sputterrate des Cu-Targets gezogen werden. Gleichzeitig kann dies auch ein Indiz für den Verlauf von X_{Cu} über die Schichttiefe der abgeschiedenen a-C:H:Cu-Schichten sein. Dazu werden während des Depositionsprozesses in regelmäßigen Zeitabständen solche Emissionsspektren aufgezeichnet und anschließend deren Intensität normiert. Es wird zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs des Cu^+ -Anteils im Prozessplasma lediglich die Intensität der Emissionslinie bei 325 nm betrachtet. Neben dem Cu-Target und der Prozesskammer kann es während des Depositionsprozesses auch zu einer teilweisen Beschichtung der Kollimatorlinse kommen. Um eine Drift des Messsignals aufgrund der Beschichtung der Kollimatorlinse zu kompensieren, ist es notwendig, ein stabiles und vom Depositionsprozess unabhängiges Referenzsignal zu haben. Mit diesem kann die zeitliche Drift bestimmt und kompensiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die zeitliche Drift, abhängig von der Wellenlänge des Lichts, unterschiedlich stark ausfallen kann. Dies gilt es bei der Wahl der Referenzwellenlänge zu beachten. Des Weiteren ist die Transmission und Absorption von Lichtquanten durch ein Medium (in diesem Fall die aufwachsende Schicht) von der Dicke des Mediums (der Schicht) abhängig. Die zeitliche Entwicklung der Dicke der Schicht ist wiederum abhängig vom Depositionsprozess (Sputterrate/Abscheiderate). Es wird deutlich, dass eine geeignete Kompensation der Drift einen äußerst komplexen Vorgang darstellt. Der Abstand zwischen Kollimatorlinse und Magnetron beträgt lateral 13 cm, wodurch die Depositionsrate auf dieser vernachlässigt werden kann. Deshalb wird in dieser Arbeit auf die Kompensation der Drift verzichtet wird.

Für die mechanischen und chemischen Untersuchungen in den vorangegangenen Abschnitten wurden die a-C:H:Cu-Schichten mit zeitlich konstanter Leistungsdichte und ohne eine Vorkonditionierung der Cu-Targets abgeschieden, d. h. mit dem Einschalten der C_2H_2 -Zufuhr wurde die Deposition begonnen. Dadurch ergeben sich im Prozessverlauf die in Abb. 4.28 dargestellten Intensitätsverläufe für Cu^+ -Ionen, die einen exponentiellen Abfall der Intensität erkennen lassen. Dieser ist auf einen Rückgang der Sputterrate durch die Bildung einer Kohlenstoffschicht auf dem Cu-Target während des Prozesses zurückzuführen. Gleichzeitig kann bei Zunahme der RF-Leistungsdichte (Abb. 4.28a) ebenfalls eine Zunahme der Intensität der Emissionslinien der Cu^+ -Ionen beobachtet werden, da die höhere Sputterrate auch die Belegung des Cu-Targets redu-

ziert. Dies ist in Übereinstimmung mit den Aussagen im vorherigen Abschnitt bezüglich der Abhängigkeit zwischen X_{Cu} und der RF-Leistungsdichte. Weiterhin wird deutlich, dass ein Gleichgewichtszustand des Prozesses, durch eine konstante Intensität der Cu^+ -Emissionslinie erkennbar, bei der höchsten Leistungsdichte erst nach 5 min erreicht wird.

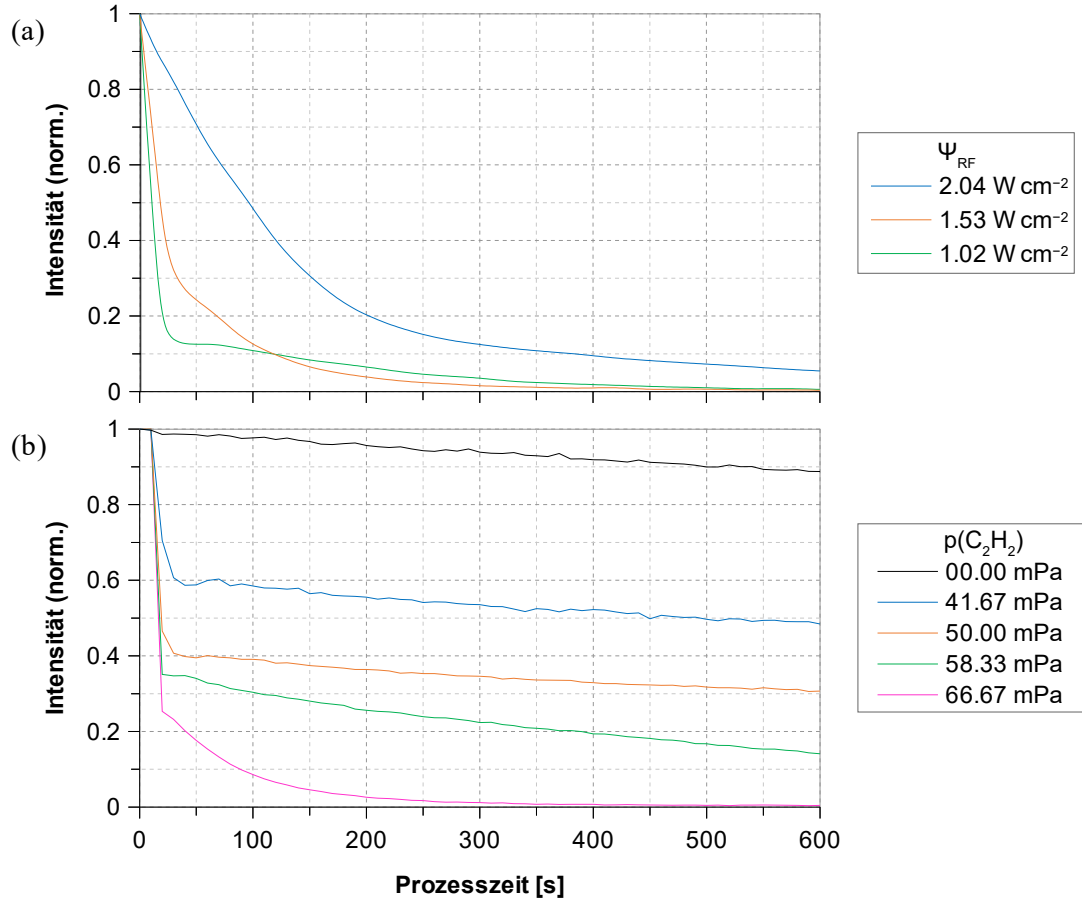


Abb. 4.28: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie während des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses ohne Vorkonditionierung des Cu-Targets mit unterschiedlicher RF-Leistungsdichte und konstantem C_2H_2 -Partialdruck (a) und mit konstanter RF-Leistungsdichte und unterschiedlichem C_2H_2 -Partialdruck (b); Prozessdruck = 1 Pa

Des Weiteren sinkt mit zunehmendem C_2H_2 -Partialdruck die Intensität der Cu^+ -Emissionslinie (siehe Abb. 4.28b). In reiner Ar-Atmosphäre wird eine lineare Reduzierung der Intensität beobachtet, der mit der oben beschriebenen Signaldrift erklärt werden kann. Bei einem C_2H_2 -Partialdruck von 58.33 mPa ist diese Drift stärker ausgeprägt. Da eine zunehmende Belegung des Cu-Targets jedoch mit einer Reduzierung der Sputter- und Abscheiderate einhergeht, ist es möglich, dass die stärkere Reduzierung des Signals mit einer längeren Zeitdauer bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zusammenhängt.

Durch diese Untersuchungen wird weiter deutlich, dass der exponentielle Abfall zu einem hohen X_{Cu} im Grenzflächenbereich zwischen a-C:H und a-C:H:Cu führt. Dies ist der Grund für die im Abschnitt 4.2.5 festgestellte geringe kritische Last in den Nanokratztests. Für einen gradierten

Übergang im Grenzflächenbereich muss der Verlauf von X_{Cu} umgekehrt werden. Es ist daher von wesentlicher Bedeutung, die genauen Zusammenhänge des Freisputterns eines belegten Cu-Targets näher zu untersuchen. Dies bedeutet, dass vor der Deposition der a-C:H:Cu-Schicht das Cu-Target gezielt mit Kohlenwasserstoffen belegt werden muss, was im Folgenden als *Vorkonditionierung* des Cu-Targets bezeichnet wird.

Die Vorkonditionierung erfolgte bei den nachfolgenden Untersuchungen für 4 min bei einer RF-Leistungsdichte von 3.06 W cm^{-2} und einem C_2H_2 -Partialdruck von 32.26 mPa. Im Anschluss wird zu Depositionsbeginn der C_2H_2 -Partialdruck im Prozessgas verringert und so die Belegung während des Prozesses teilweise wieder entfernt. Dadurch nimmt X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten von der Grenzfläche aus zu. Die weiteren OES-Analysen in Abb. 4.30 geben Aufschluss über den Einfluss der relevanten Depositionsparameter auf die zeitliche Entwicklung der Menge an Cu^+ -Ionen im Prozessplasma. Die Standarddepositionsparameter waren, sofern sie nicht variiert wurden:

Konditionierungsphase:

- RF-Leistungsdichte: 3.06 W cm^{-2}
- Substratbiasspannung: 0 V
- C_2H_2 -Partialdruck: 32.26 mPa
- Prozessdruck: 1 Pa

Depositionsphase:

- RF-Leistungsdichte: 3.06 W cm^{-2}
- Substratbiasspannung: -50 V
- C_2H_2 -Partialdruck: 16.39 mPa
- Prozessdruck: 1 Pa

In allen Diagrammen ist der Rückgang der Intensität während der Konditionierungsphase in den ersten 300 s zu erkennen, gefolgt von einer steigenden Intensität während der Depositionsphase.

Abb. 4.29a zeigt, dass es ab einem C_2H_2 -Partialdruck von 24.39 mPa zu keiner Steigerung der Cu^+ -Intensität und damit Reduzierung der Belegung des Cu-Targets während der Depositionsphase kommt. Geringere C_2H_2 -Partialdrücke bewirken ein allmähliches Freisputtern des Cu-Targets und damit eine stetig steigende Sputterrate mit Fortschreiten der Depositionsphase. Dies führt gleichzeitig zu einem allmählichen Anstieg von X_{Cu} in den Schichten. Im weiteren Verlauf stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Prozessen, der Belegung des Cu-Targets mit Kohlenwasserstoffen und dem Freisputtern desselben durch Ar-Ionen, ein (siehe auch das BERG-Modell [251]). Dies führt zu einer Phase mit konstantem X_{Cu} in den Schichten.

In Abb. 4.29b ist der zeitliche Verlauf der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie in Abhängigkeit der RF-Leistungsdichte dargestellt. Daraus geht hervor, dass eine Leistungsdichte von $(2.04 \dots 2.55) \text{ W cm}^{-2}$ nicht ausreicht, um die Belegung des Cu-Targets effektiv zu reduzieren. Erst bei einer Leistungsdichte von 3.06 W cm^{-2} ist ein allmähliches Freisputtern des Cu-Targets erkennbar. Mit weiter steigender Leistungsdichte wird auch dieser Effekt verstärkt und es stellt

sich nach einer bestimmten Depositionsdauer ein Gleichgewicht beider Prozesse ein. Aus Abb. 4.29c wird deutlich, dass die Substratbiasspannung einen nur geringen, wenn nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Belegung des Cu-Targets während der Depositionsphase hat.

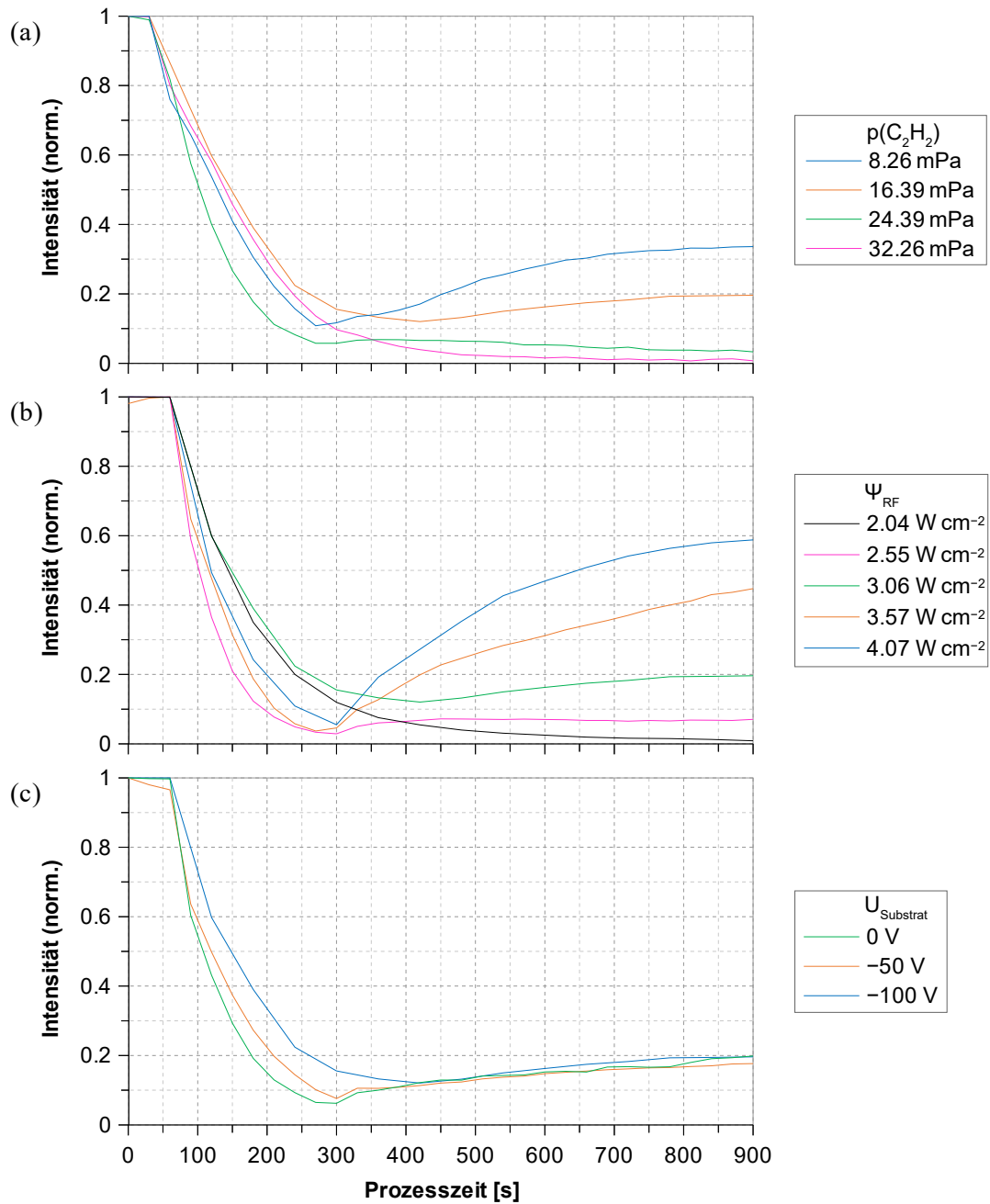


Abb. 4.29: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie während des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses mit Vorkonditionierung des Cu-Targets in Abhängigkeit des C_2H_2 -Partialdrucks im Prozessgas (a), der RF-Leistungsdichte (b) und der Substratbiasspannung (c)

Bei der Auswertung der Emissionsspektren ist darauf zu achten, dass der Intensitätsverlauf den Verlauf von X_{Cu} in den Kompositschichten nur qualitativ darstellt, da eine Änderung in der Depositionsrate nicht berücksichtigt wird. So führt eine geringere Belegung des Cu-Targets neben einem intensiveren OES-Signal gleichermaßen zu einer höheren Depositionsrate. Gleiches gilt

für den Fall, dass ein höherer Prozessdruck zu einem verstärkten Sputtern des Cu-Targets führt, da mehr Ar-Ionen im Plasma vorhanden sind. Damit steigt die Intensität des OES-Signals an, obwohl durch die geringere mittlere freie Weglänge weniger Cu-Atome auf dem Substrat kondensieren. Unter Berücksichtigung und kritischer Betrachtung der eben genannten Einflussfaktoren, können diese Ergebnisse genutzt werden, um den Verlauf von X_{Cu} während des Depositionsprozesses zu kontrollieren und zu optimieren.

4.2.5 Haftfestigkeit

Nanokratztests

Auf das $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem abgeschiedene, 200 nm dicke $\text{a-C:H}/\text{Cu}$ -Schichten zeigen eine geringe Haftfestigkeit mit einer kritischen Last von (40 ... 50) mN. In Abhängigkeit von X_{Cu} kommt es zu HERTZ'schen Rissen und großflächiger Delamination (siehe Abb. 4.30).

Dies kann auf den hohen Anteil an X_{Cu} im Grenzflächenbereich zwischen a-C:H - und $\text{a-C:H}/\text{Cu}$ -Schicht zurückgeführt werden. Wie schon in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ist Cu kein Karbidbildner, was bedeutet, dass es chemisch keine Verbindung mit dem Kohlenstoff der a-C:H -Matrix eingeht. Stabile chemische Bindungen sind jedoch ein wesentlicher Faktor für eine hohe Adhäsion zwischen Schichten unterschiedlicher chemischer und struktureller Zusammensetzung (siehe hierzu den Abschnitt *Messung der Haftfestigkeit*).

Um die Haftfestigkeit zu erhöhen, ist es daher zweckmäßig, den Verlauf von X_{Cu} über den Schichtquerschnitt umzukehren. Dadurch wird die Schwächung der a-C:H -Matrix im für die Haftfestigkeit relevanten Grenzflächenbereich verringert und ein chemisch sowie strukturell gradierter Übergang geschaffen.

Um dies zu erreichen, sind zwei Prozessverfahren denkbar:

Verfahren 1: Die gezielte Belegung des Cu-Targets mit Kohlenwasserstoffen durch einen zunächst hohen C_2H_2 -Partialdruck und anschließendes Freisputtern des Cu-Targets.

Verfahren 2: Die Reduzierung des zerstäubten Cu durch eine geringe RF-Leistungsdichte und gradierte Steigerung der Sputterrate mittels einer Leistungsrampe am Magnetron.

Es wurden drei Proben mit im Grenzflächenbereich durch einen umgekehrten Verlauf gezielt verringertem X_{Cu} mittels des ersten Prozessverfahrens und den in Tab. 10 dargestellten Eigenschaften auf ihre Haftfestigkeit untersucht.

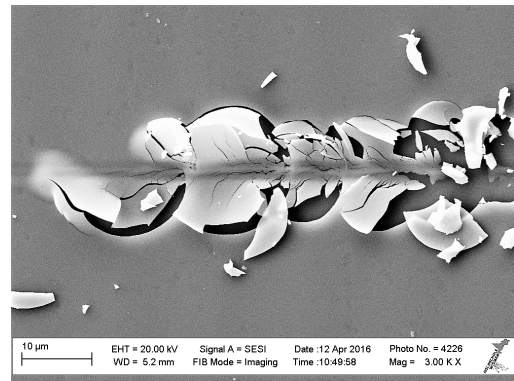


Abb. 4.30: Exemplarischer Kratzschaden an einer $\text{a-C:H}/\text{Cu}$ -Schicht

Tab. 10: X_{Cu} und mechanische Eigenschaften der Ti/Ti_xC_y/a-C:H/Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsysteme abge-
schieden mit Prozessverfahren 1

Probe	X_{Cu} [%]	Schichtdicke a-C:H:Cu [nm]	Härte [GPa]	Strukturmodul [GPa]	L_c [mN]
a-C:H:Cu _{1A}	27	530	8.5 ± 1.61	107 ± 14.1	> 300
a-C:H:Cu _{1B}	45	520	7.8 ± 0.53	120 ± 4.8	156 ± 3.5
a-C:H:Cu _{1C}	84	850	5.3 ± 0.33	116 ± 4.7	126 ± 5.9

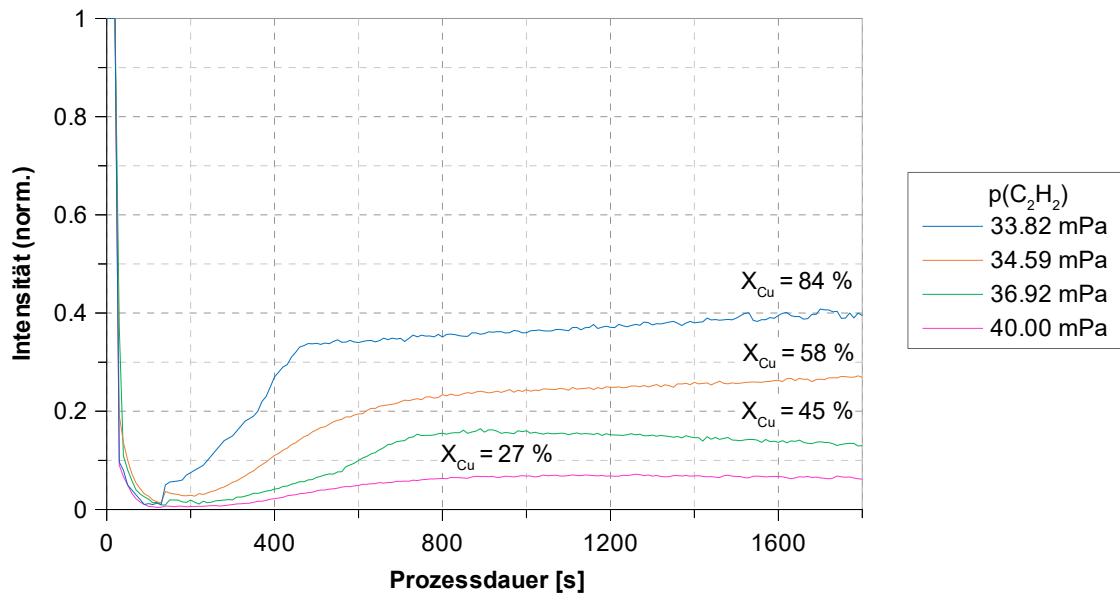
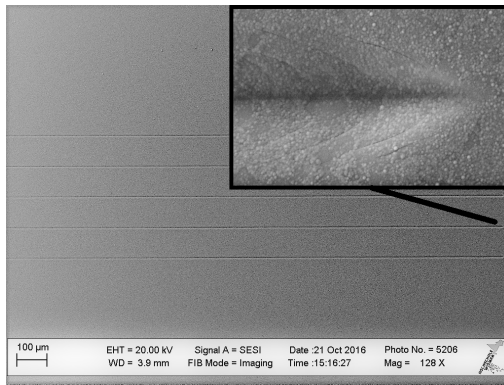


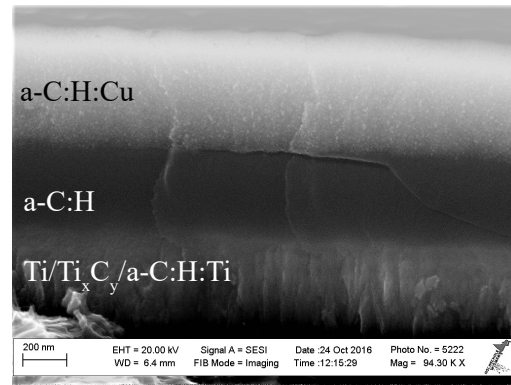
Abb. 4.31: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie mit Vorkonditionierung des Cu-Targets in
Prozessverfahren 1 bei unterschiedlichen C_2H_2 -Partialdrücken sowie X_{Cu} in der jeweiligen a-C:H:Cu-Schicht

In Abb. 4.31 wird der gradierte Übergang in den gemessenen zeitlichen Verläufen der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie deutlich, die mit dem X_{Cu} in den Schichten korreliert ($X_{\text{Cu}} = 84\%$ bei $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 33.82 \text{ mPa}$; $X_{\text{Cu}} = 27\%$ bei $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 40.00 \text{ mPa}$). Alle drei Proben in Tab. 10 wurden mit konstanter RF-Leistungsdichte (5.09 W cm^{-2}), Substratbiasspannung (-50 V) und Prozessdruck (1 Pa) hergestellt. X_{Cu} wurde über den C_2H_2 -Partialdruck (40 mPa ; 36.92 mPa ; 33.82 mPa) durch Variation der Ar/ C_2H_2 -Volumenströme ($60/2.5 \text{ sccm}$; $60/2.3 \text{ sccm}$; $60/2.0 \text{ sccm}$) reguliert.

Nanokratztests an der Probe a-C:H:Cu_{1A} zeigen keine kritischen Schichtschäden bis zu einer Normalkraft von 300 mN . Sie zeichnet sich damit durch eine hohe Haftfestigkeit sowie Adhäsion aus, wobei es nur teilweise zu einem Kohäsionsversagen kommt. Dies wird durch feine Risse innerhalb der Kratzfurchen in Abb. 4.32a erkennbar. Die Abb. 4.32b zeigt den Schichtaufbau sowie die unterschiedlichen Schichtmorphologien des Schichtsystems. Neben der kolumnaren Struktur der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschrift sowie der amorphen Struktur der a-C:H-Schicht besteht die a-C:H:Cu-Schicht aus in die amorphe a-C:H-Matrix eingebettete Cu-Nanopartikel, die über das Schichtvolumen homogen verteilt sind.



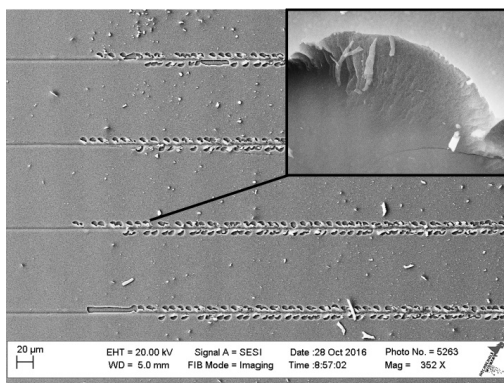
(a)



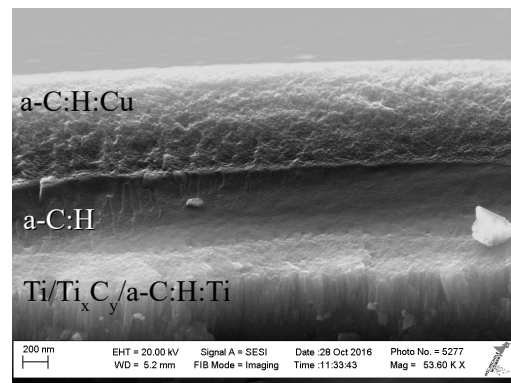
(b)

Abb. 4.32: Kratzfurchen auf der Probe a-C:H:Cu_{1A} (a) und Schichtmorphologie im Querschnitt (b)

Die Probe a-C:H:Cu_{1B} zeigt deutliche Schichtschäden ab einer kritischen Last von 152 mN. Es handelt sich dabei um teils lokale Abplatzungen, gefolgt von wechselseitigem Chipping in Form von Muschelbrüchen (Abb. 4.33a). Diese Schäden treten zwischen der a-C:H-Schicht und der a-C:H:Cu-Schicht auf. Die Haftfestigkeit und Kohäsion der a-C:H:Cu-Schicht ist daher vermindert. Die verminderte Kohäsion ist auf den hohen Anteil der Cu-Nanopartikel zurückzuführen, die die mechanische Belastbarkeit der a-C:H-Matrix reduzieren. Dies steht im Kontrast zu Nanopartikeln aus Elementen, die mit dem Kohlenstoff der a-C:H-Matrix eine chemische Bindung eingehen. Diese erhöhen nachweislich die Festigkeit der entstandenen Schichten (siehe Abschnitt 4.1.4 auf Seite 79). In Abb. 4.33b ist der gradierte Übergang von a-C:H zu a-C:H:Cu erkennbar, der zu der erhöhten Adhäsion führt. Die kritische Last ist nach wie vor höher, als bei den Proben mit hohem X_{Cu} im Grenzflächenbereich.



(a)



(b)

Abb. 4.33: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu_{1B} (a) und Schichtmorphologie im Querschnitt (b)

REM-Aufnahmen der Nanokratztests an der Probe a-C:H:Cu_{1C} zeigen deutliche Schichtschäden ab einer kritischen Last von 126 mN in Form von starken plastischen Verformungen der

a-C:H:Cu-Schicht. Es sind jedoch keine großflächigen Abplatzungen in Abb. 4.34a zu erkennen. Dies lässt sich auf die bereits in Abschnitt 4.2.2 festgestellte spezifische Morphologie der a-C:H:Cu-Schicht aus kolumnar gewachsenen Cu-Strukturen zurückführen (Abb. 4.34b).

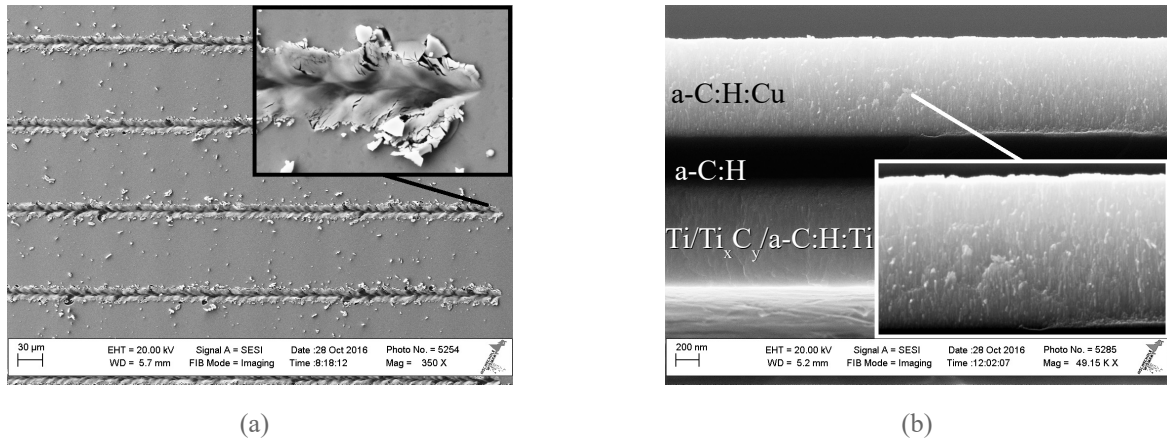


Abb. 4.34: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu_{1C} (a) und Schichtmorphologie im Querschnitt (b)

Zwischen diesen kolumnar gewachsenen Cu-Kristalliten besteht eine geringe Kohäsion, da sie durch die a-C:H-Matrix voneinander getrennt sind. Aufgrund dessen reißt die Schicht bei plastischer Verformung zwischen den Kristalliten ein, wodurch Spannungen frühzeitig abgebaut werden, was ein großflächiges Abplatzen der Schicht verhindert. Die Haftfestigkeit ist im Gegensatz zur Probe a-C:H:Cu_{1B} weiter gesunken wobei die schwache Kohäsion überwiegt. Ein großflächiges Abplatzen wird jedoch durch die besondere Morphologie verhindert.

Des Weiteren wurden drei Proben mittels des Prozessverfahrens 2 hergestellt und ihre Haftfestigkeit untersucht. Dabei wird das Cu-Target zunächst für 10 min mit einer linearen Leistungsrampe von 5.09 W cm^{-2} auf 0.509 W cm^{-2} freigesputtert. Anschließend wird die C_2H_2 -Zufuhr eingeschaltet und die Blende geöffnet, womit die Depositionsphase beginnt. Im weiteren Verlauf steigt die Leistungsdichte linear von 0.509 W cm^{-2} auf 5.09 W cm^{-2} an, wodurch ein gradierter Übergang von a-C:H zu a-C:H:Cu geschaffen wird. Die untersuchten Schichten weisen die in Tab. 11 gezeigten Eigenschaften auf.

Tab. 11: X_{Cu} und mechanische Eigenschaften der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsysteme abge-
schieden mit Prozessverfahren 2

Probe	X_{Cu} [%]	Schichtdicke a-C:H:Cu [nm]	Härte [GPa]	Strukturmodul [GPa]	L_c [mN]
a-C:H:Cu _{2A}	22	770	2.71 ± 0.1	39.9 ± 0.9	106 ± 1.2
a-C:H:Cu _{2B}	41	770	2.85 ± 0.1	44.8 ± 1.1	95 ± 1.6
a-C:H:Cu _{2C}	61	790	2.85 ± 0.1	44.8 ± 1.4	75 ± 1.1

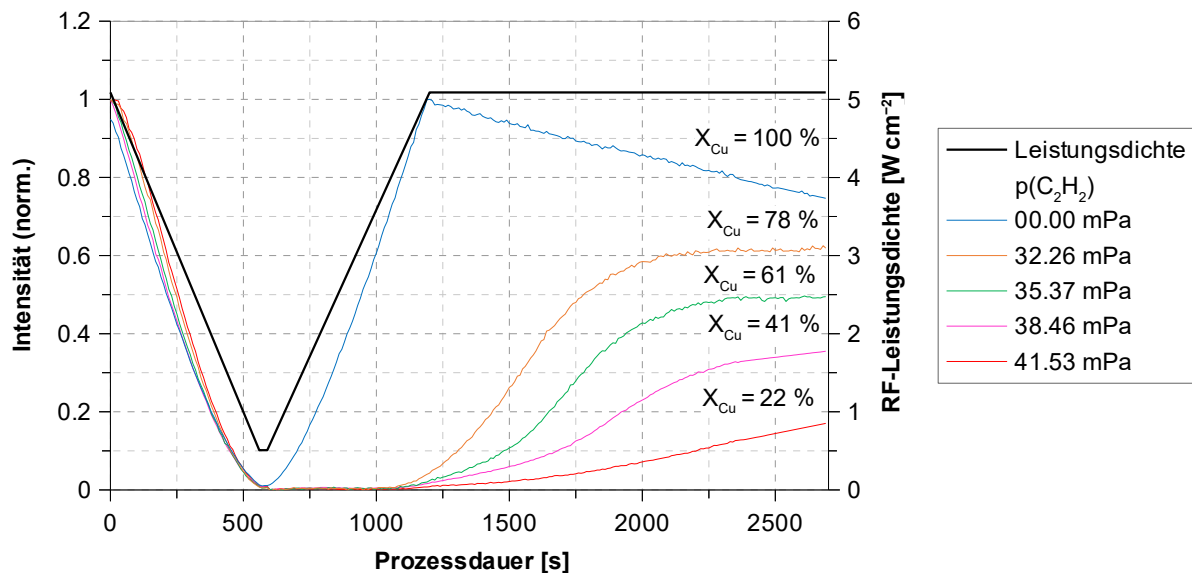
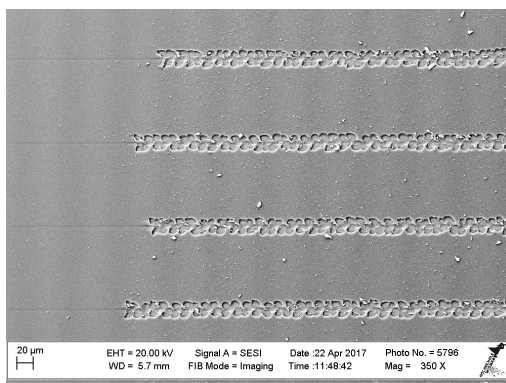
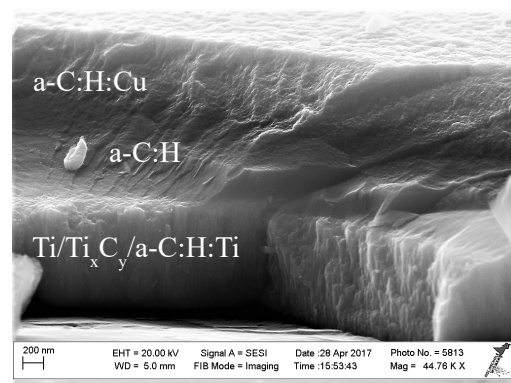


Abb. 4.35: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie mit Leistungsrampe am Magnetron in Prozessverfahren 2 bei unterschiedlichen C_2H_2 -Partialdrücken sowie X_{Cu} in der jeweiligen a-C:H:Cu-Schicht

Es wird erneut deutlich, dass die a-C:H:Cu-Schichten ohne eine Substratbiasspannung eine geringe Härte nahe der von reinen Cu-Schichten aufweisen. Darüber hinaus sind die Strukturmoduln mit ca. 40 GPa ebenfalls vergleichsweise niedrig. Dies stimmt mit den Ergebnissen in Abschnitt 4.2.3 überein. Der gradierte Übergang wird in den gemessenen zeitlichen Verläufen der Intensität der Cu^+ -Emissionslinie in Abb. 4.35 deutlich, die erneut mit dem X_{Cu} in den Schichten korreliert. So beträgt $X_{\text{Cu}} = 78 \%$ bei $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 32.26 \text{ mPa}$ sowie einer höchsten gemessenen Intensität von 0.6 (orangene Kurve) und $X_{\text{Cu}} = 22 \%$ bei $p(\text{C}_2\text{H}_2) = 41.53 \text{ mPa}$ sowie einer höchsten gemessenen Intensität von 0.18 (rote Kurve). Zusätzlich wird deutlich, dass mit ansteigendem C_2H_2 -Partialdruck im Prozessgas der Übergangsbereich dicker und damit weniger abrupt wird. Im Falle einer reinen Ar-Atmosphäre ($p(\text{C}_2\text{H}_2) = 0 \text{ mPa}$, blaue Linie) nimmt die Intensität des OES-Signals trotz konstanter Leistungsdichte ab. Dies beruht auf der bereits diskutierten Drift des Signals, da die Kollimatorlinse ebenfalls zum Teil beschichtet wird.



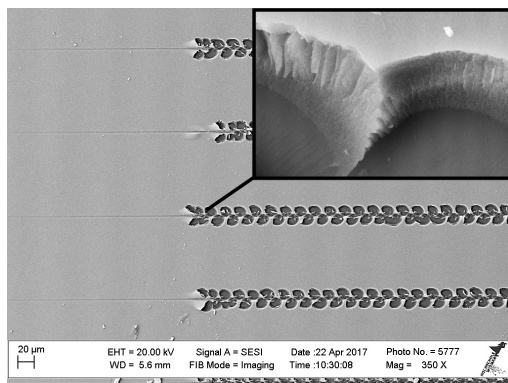
(a)



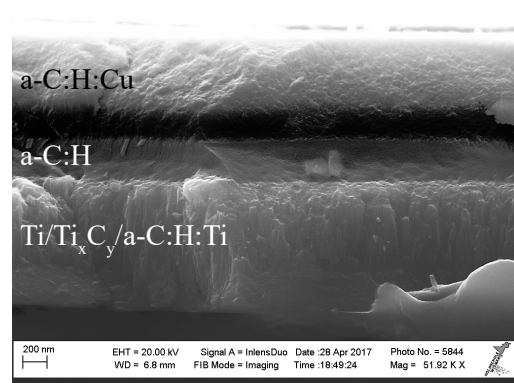
(b)

Abb. 4.36: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu_{2A} (a) und Schichtmorphologie im Querschnitt (BSE) (b)

Nanokratztests an der Probe a-C:H:Cu_{2A} führen ab einer kritischen Last von ca. 106 mN zu deutlichen Schichtschäden. Sie erreicht damit nicht die kritische Last des mit Prozessverfahren 1 hergestellten Schichtsystems mit vergleichbarem X_{Cu} . Dies kann mit der fehlenden Substratbiasspannung während der Schichtdeposition begründet werden. Dadurch ist die Schicht weicher und weist somit eine geringere Kratzfestigkeit auf. Im Vergleich zu den nicht optimierten Schichtsystemen kann die Haftfestigkeit dennoch als verbessert angesehen werden, wobei es ab der kritischen Last zu einem Kohäsions-/Adhäsionsversagen kommt, erkennbar durch wechselseitiges Chipping mit Muschelbrüchen.



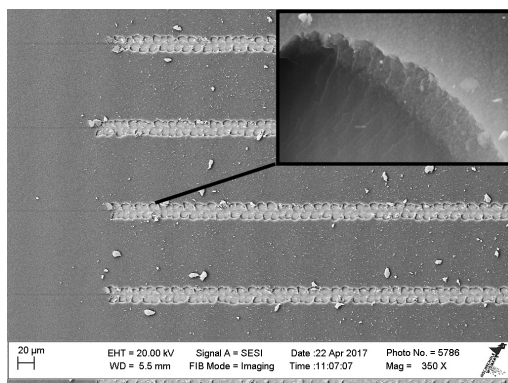
(a)



(b)

Abb. 4.37: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu_{2B} (a) und Schichtmorphologie im Querschnitt (BSE) (b)

An der Probe a-C:H:Cu_{2B} treten vergleichbare Schichtschäden ab einer leicht verringerten kritischen Last von 95 mN auf. Es handelt sich dabei ebenfalls um wechselseitiges Chipping in Form von Muschelbrüchen (Abb. 4.37a). Bei der Abb. 4.37b handelt es sich um ein BSE-Aufnahme, da eine deutliche optische Unterscheidung der Einzelschichten nur durch Materialkontrast sichtbar wird. Dies ist ein weiterer Beleg für den chemisch gradierten Übergang zwischen der a-C:H- und a-C:H:Cu-Schicht.



(a)



(b)

Abb. 4.38: Kratzschäden auf der Probe a-C:H:Cu_{2C} (a) und FIB-Schnitt an Bruchstelle (BSE) (b)

An der Probe a-C:H:Cu_{2C} wird ebenfalls keine Veränderung im Schadensbild (Abb. 4.38a) erkennbar, wobei die kritische Last auf 75 mN reduziert ist. Dies kann weiterhin auf die Erhöhung von X_{Cu} zurückgeführt werden, wodurch die a-C:H-Matrix geschwächt wird. Die Abb. 4.38b zeigt einen FIB-Schnitt durch einen Muschelbruch im Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystem. Es werden erneut die morphologischen Unterschiede der Einzelschichten deutlich. Des Weiteren wird erkennbar, dass der Bruch an der a-C:H-Barrierschicht stoppt.

In Abb. 4.39 ist die Eindringtiefe der BERKOVICH-Spitze in Abhängigkeit von der Kratzdistanz und damit Normalkraft für zwei a-C:H:Cu-Schichten mit vergleichbarem X_{Cu} dargestellt, um die Bedeutung der Substratbiasspannung für die Haftfestigkeit der a-C:H:Cu-Schichten deutlich zu machen. Dabei wurde die eine Probe mit (blau) und die andere ohne (orange) eine Substratbiasspannung von -50 V abgeschieden. Pro Probe werden jeweils vier Kratzdurchläufe betrachtet. Es ist zu erkennen, dass die Kratzspitze bei der Probe mit einer Substratbiasspannung von -50 V bei gleicher Normalkraft weniger tief in die Schicht eindringen kann. Dies kann auf die höhere Härte und Festigkeit der a-C:H-Matrix zurückgeführt werden. Zusätzlich sind die kritischen Lasten für beide Schichten in Abb. 4.39 mit einem schwarzen Kreuz markiert. Die Schicht, die ohne eine Substratbiasspannung abgeschieden wurde, zeigt ab der kritischen Last einen abrupten und tiefen *pop-in* der Kratzspitze, was auf ein großflächiges Abplatzen der Schicht aufgrund verminderter Adhäsion hindeutet. Bei der mit einer Substratbiasspannung hergestellten Schicht ist dieses Ereignis hingegen nicht zu beobachten. Es handelt sich in diesem Fall vermutlich um hauptsächlich kohäsive Schäden. Bei Vergleich der Schichtschäden beider Probenserien in diesem Abschnitt wird ebenfalls deutlich, dass die Abplatzungen kleiner sind, sofern bei der Deposition eine Substratbiasspannung angelegt wird. Die Härtung der a-C:H-Matrix durch eine Substratbiasspannung stellt daher einen wesentlichen Faktor zur Erhöhung der Haftfestigkeit dar.

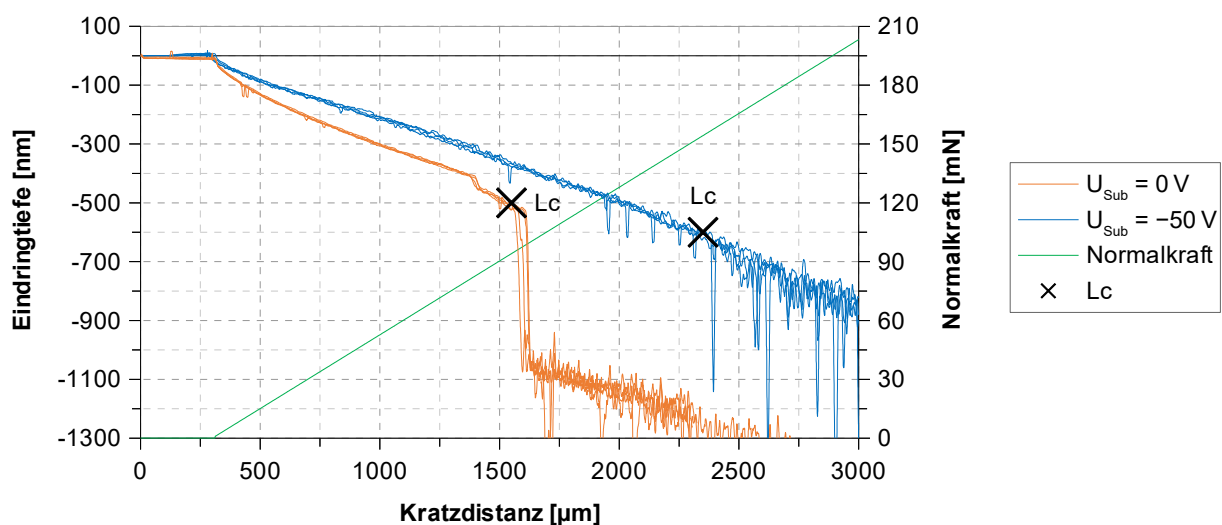


Abb. 4.39: Vergleich der Eindringtiefe der BERKOVICH-Spitze bei a-C:H:Cu-Schichten ($X_{Cu} \approx 40$ %) mit (blau) und ohne (orange) Substratbiasspannung sowie Verlauf der Normalkraft über die Kratzdistanz

Biegeversuche

Es wurden ebenfalls 3-Punkt-Biegeversuche durchgeführt, um weitere Informationen zu den Hafteigenschaften des $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}/\text{a-C:H:Cu}$ -Schichtsystems zu erhalten. Hierzu wurden dieselben Versuchsparameter wie beim $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem in Abschnitt 4.1.4 verwendet. Um eine Abhängigkeit von X_{Cu} aufzulösen, wurde ein Schichtsystem mit niedrigem X_{Cu} und eines mit hohem X_{Cu} untersucht. Da die Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften der a-C:H:Cu -Schichten in Abschnitt 4.2.3 bereits einen deutlichen Einfluss der Substratbiasspannung gezeigt haben, wurden zudem zwei Proben mit einer Substratbiasspannung von -50 V hergestellt und untersucht. Die jeweiligen Probenbezeichnungen sind in Tab. 12 zu finden. In Abb. 4.41 ist die Segmentbreite des $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}/\text{a-C:H:Cu}$ - als auch des $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystems über den Biegeradius aufgetragen.

Tab. 12: Proben für Biegeversuche

Probe	X_{Cu} [%]	U_{Substrat} [V]
a-C:H:Cu_1	35	0
a-C:H:Cu_2	61	0
a-C:H:Cu_{1V}	30	-50
a-C:H:Cu_{2V}	70	-50

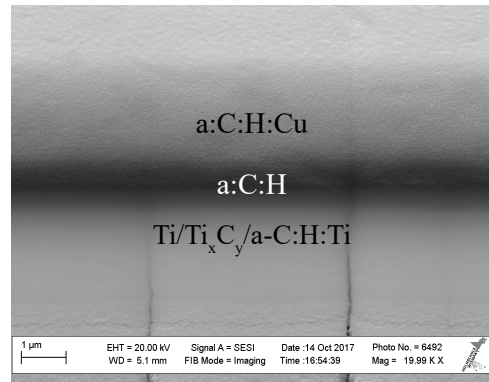


Abb. 4.40: FIB-Schnitt zeigt Rissinitiierung im $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}$ -Haftschichtsystem (links) mit Durchtritt durch a-C:H -Schicht und Stopp in der a-C:H:Cu -Schicht (rechts)

$r = 32\text{ mm}$; $\varepsilon_B = 1.54\%$

Es treten im Gegensatz zum $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem in keiner untersuchten Probe erkennbare Risse auf. In Verbindung mit dem geringen Strukturmodul kann dies auf eine gesteigerte Duktilität der a-C:H:Cu -Schichten durch die eingebetteten Cu-Nanopartikel zurückgeführt werden, da Cu aufgrund seiner kfz-Gitterstruktur eine ausgeprägte Duktilität besitzt ^[279].

$r = 20\text{ mm}$; $\varepsilon_B = 2.44\%$

Bei Reduzierung des Biegeradius wird erneut deutlich, dass die Cu-Nanopartikel die a-C:H -Matrix schwächen. Sichtbar wird dies an den geringeren Segmentbreiten der Proben a-C:H:Cu_1 und a-C:H:Cu_2 bei 20 mm Biegeradius im Vergleich zum $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem. Ein höheres X_{Cu} von 60% führt zu einer geringen Erhöhung der Segmentbreite, da bei höherem X_{Cu} die Duktilität der Cu-Nanopartikel stärker zum tragen kommt. Teilweise sind Risse zu erkennen, die noch nicht bis an die Oberfläche durchgetreten sind. Ein FIB-Schnitt in Abb. 4.40 zeigt, dass die Rissbildung auch hier in der kolumnaren $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H}/\text{Ti}$ -Haftschicht beginnt, sich in

die a-C:H-Schicht fortsetzt und von der a-C:H:Cu-Schicht zunächst gestoppt wird. An der Probe a-C:H:Cu_{1V} sind keine und an der Probe a-C:H:Cu_{2V} nur wenige an die Oberfläche durchgetretene Risse erkennbar. Dies untermauert die Annahme, dass das Anlegen einer Substratbiasspannung eine höhere Festigkeit der Schichten bei gleichzeitiger Erhaltung der Duktilität bewirkt. Deutlich wird dies auch an der in Abb. 4.41 dargestellten Segmentbreite. Die mittlere Segmentbreite der Proben a-C:H:Cu₁ und a-C:H:Cu₂ liegt unter der des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems. Auf der Probe a-C:H:Cu_{1V} tritt keine Segmentierung auf und bei der Probe a-C:H:Cu_{2V} ist die Segmentbreite vergleichbar mit der des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems.

r = 10 mm; $\epsilon_B = 4.76\%$

Es kommt zu einer ausgeprägten Segmentierung aller Schichten und die Risse sind nun durchgehend quer zur Spannungsrichtung.

r = 5 mm; $\epsilon_B = 9.09\%$

Die Segmentierung der Schichten nimmt nur geringfügig zu und die Rissbreite wird größer.

r = 2 mm; $\epsilon_B = 20\%$

Die Rissbreite erhöht sich weiter und es werden bei den Proben a-C:H:Cu₁ und a-C:H:Cu₂ zusätzlich Risse quer zur Dehnungsrichtung erkennbar. Diese sind, wie schon beim Biegeversuch in Abschnitt 4.1.4 diskutiert, entweder das Resultat der Querkontraktion von Schichtsystem und Substrat während der Längsdehnung oder das Resultat zusätzlicher Spannungen aufgrund der fortgeschrittenen plastischen Verformung des Substrates. Bei der Probe a-C:H:Cu_{1V} tritt dies vermindert auf und bei der Probe a-C:H:Cu_{2V} nur vereinzelt. Es kommt bis zu diesem Biegeradius weiterhin zu keiner Abplatzung des gesamten Schichtsystems oder zwischen den Einzelschichten. Dies lässt auf eine hohe Haftfestigkeit des gesamten Schichtsystems schließen. Zusätzlich tritt nun bei allen Proben Substratversagen ein.

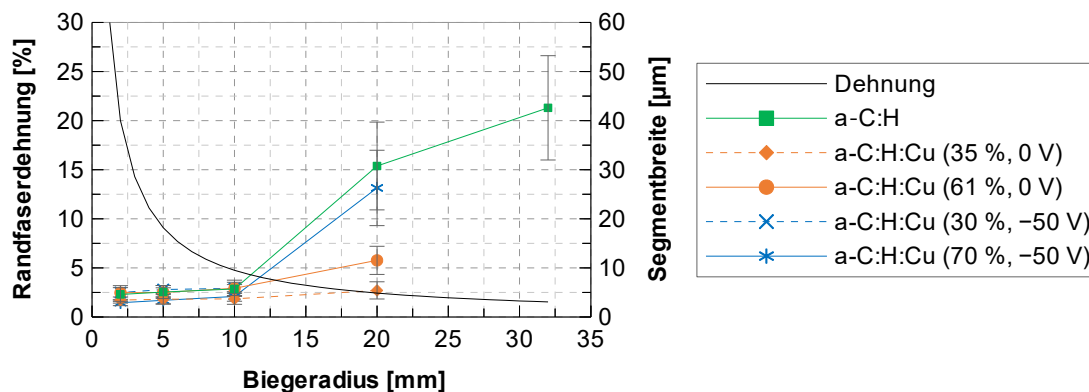


Abb. 4.41: Randfaserdehnung und Segmentbreite der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsysteme in Abhängigkeit vom Biegeradius; Fehlerbalken: Standardabweichung der Segmentbreite auf einer Probe; (Messpunkte der Segmentbreite sind zur Lesbarkeit mit Linien verbunden);

4.2.6 Oberflächeneigenschaften

Oberflächentopographie

Die Oberflächentopographie der Proben auf der Nanoskala wurde mittels AFM abgebildet. Als Cantilever diente eine CSC37 Nadel mit der die Oberfläche im *intermittent contact mode* (Air) abgerastert wurde. Es wurde auf jeder Probe eine Fläche der Größe $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ abgetastet.

Aus den Rohdaten der AFM-Profile lassen sich die mittlere (R_a) und quadratische (R_q) Rauheit der Proben ermitteln, deren Werte für alle untersuchten Proben in Tab. 13 zusammengefasst sind. Als Referenz dient eine polierte, unbeschichtete Ti6Al4V Probe ($R_a = 1.36\ \text{nm}$; $R_q = 1.94\ \text{nm}$). Durch die Deposition des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems auf das Substrat erhöht sich die Rauheit der Probenoberfläche ($R_a = 2.23\ \text{nm}$; $R_q = 6.61\ \text{nm}$), was durch die kolumnare Morphologie der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschrift erklärt werden kann. Durch die Deposition der a-C:H:Cu-Schichten und mit steigendem X_{Cu} derselben nimmt die Rauheit weiter zu. Dies kann eine Folge der größer werdenden Cu-Nanopartikel in der a-C:H-Matrix sein (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2). Auffällig ist, dass der mit AFM gemessene Partikeldurchmesser an der Oberfläche ($200 \dots 400\ \text{nm}$) beträgt, wogegen RTE-M-Aufnahmen eine Cu-Partikelgröße von ($5 \dots 30\ \text{nm}$) zeigen. Die relativen Höhenwerte der Oberflächentopographie im Bereich von ($30 \dots 40\ \text{nm}$) deuten zudem darauf hin, dass die Partikel an der Oberfläche nicht sphärisch sind. Es handelt sich vielmehr um Wölbungen der a-C:H-Matrix, deren Morphologie durchaus von geringen Veränderungen in der Verteilung und Größe der Cu-Nanopartikel beeinflusst wird.

Tab. 13: Ermittelte Rauheiten des Substrates und der Schichtsysteme

Probe	$R_a\ [\text{nm}]$	$R_q\ [\text{nm}]$
poliertes Ti6Al4V Substrat	1.36	1.94
Ti/Ti _x C _y /a-C:H:Ti/a-C:H	2.23	6.61
a-C:H:Cu $X_{\text{Cu}} = 12\ \%$	3.01	5.35
a-C:H:Cu $X_{\text{Cu}} = 31\ \%$	3.11	6.23
a-C:H:Cu $X_{\text{Cu}} = 55\ \%$	4.04	6.79

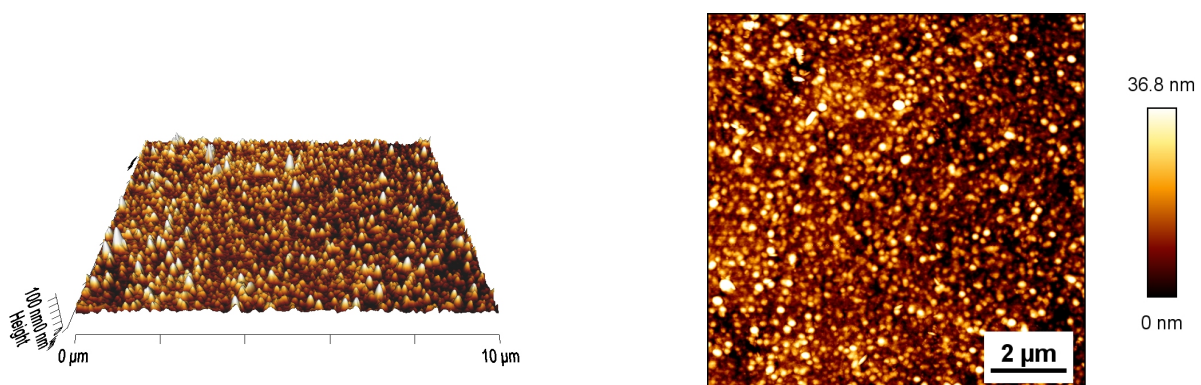


Abb. 4.42: Exemplarisches AFM-Bild des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystems mit $X_{\text{Cu}} = 31\ \%$

Kontaktwinkel von Ringer-Lösung

Die Abb. 4.43 gibt einen Überblick über die gemessenen Kontaktwinkel von RINGER-Lsg. auf unbeschichteten sowie beschichteten Proben. Auf dem unbeschichteten Ti6Al4V-Substrat beträgt der Kontaktwinkel $56.2 \pm 3.4^\circ$ und nach Deposition des Ti/Ti_xC_y/a-C:H/Ti/a-C:H-Schichtsystems steigt dieser auf $65.6 \pm 2.6^\circ$. Die Oberflächen beider Proben sind daher als hydrophil zu bezeichnen. Schon bei einem einstelligen X_{Cu} steigt der Kontaktwinkel auf $> 90^\circ$ und die Oberflächen werden hydrophob. Mit steigendem X_{Cu} werden die Oberflächen zunehmend hydrophober und der Kontaktwinkel steigt auf bis zu $107.5 \pm 1.5^\circ$ an. Dieser Zusammenhang wurde bereits in der Literatur für Ag- und Cu-beladene DLC-Schichten beschrieben [79,81,85,90,280] und wird in der vorliegenden Arbeit unabhängig von der Substratbiasspannung gemessen. Sun *et al.* stellten fest, dass eine Steigerung von X_{Cu} hauptsächlich eine Reduzierung der polaren Komponente der Oberflächenenergie zur Folge hat [172,280]. Erklärt wird dies mit der Erhöhung des sp²-Anteils der a-C:H-Matrix durch den Zusatz von Cu und die Bildung von Cu-O-Bindungen. Des Weiteren fehlen permanente Dipole, die den polaren Anteil bestimmen, da Cu und C einen Antibindungscharakter aufweisen [171]. In Verbindung mit den Ergebnissen der AFM-Untersuchungen und den im Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Zusammenhänge nach Wenzel und Cassie für feinstrukturierte Oberflächen kann geschlussfolgert werden, dass dieser Trend ebenfalls zum Teil auf der steigenden Oberflächenrauheit beruht.

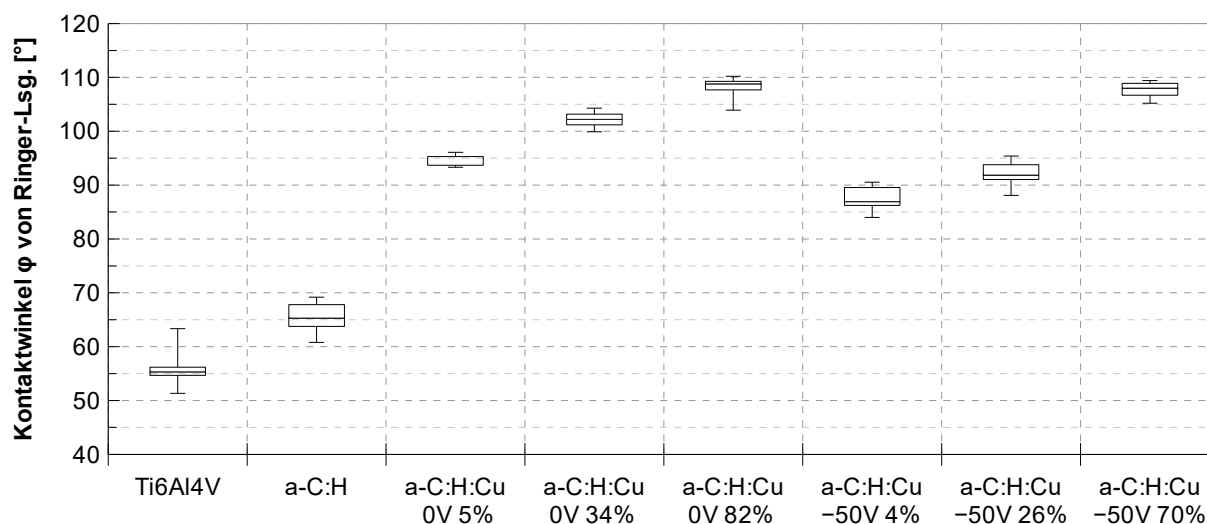


Abb. 4.43: Kontaktwinkel von RINGER-Lsg. auf poliertem Ti6Al4V-Substrat sowie auf der a-C:H-Barrierschicht und a-C:H:Cu-Schichten mit unterschiedlichem X_{Cu} (%) und mit (–50 V) und ohne (0 V) Substratbiasspannung abgeschieden (Boxplot)

Beim Vergleich zwischen den Proben in Abb. 4.44, die mit und ohne eine Substratbiasspannung hergestellt wurden, wird deutlich, dass die Oberflächen mit einer Substratbiasspannung einen verringerten Kontaktwinkel aufweisen. Dies kann auf die Steigerung der sp³-Hybridisierung in

der a-C:H-Matrix zurückgeführt werden, was auch in Übereinstimmung mit der höheren Härte dieser Schichten in Abschnitt 4.2.3 ist. Bei hohem X_{Cu} ist dieser Unterschied nicht feststellbar. Es ist möglich, dass hier der Einfluss des Cu bzw. der Oberflächenrauheit überwiegt und sich dadurch die unterschiedlichen Anteile der Kohlenstoffhybridisierung nicht auswirken.

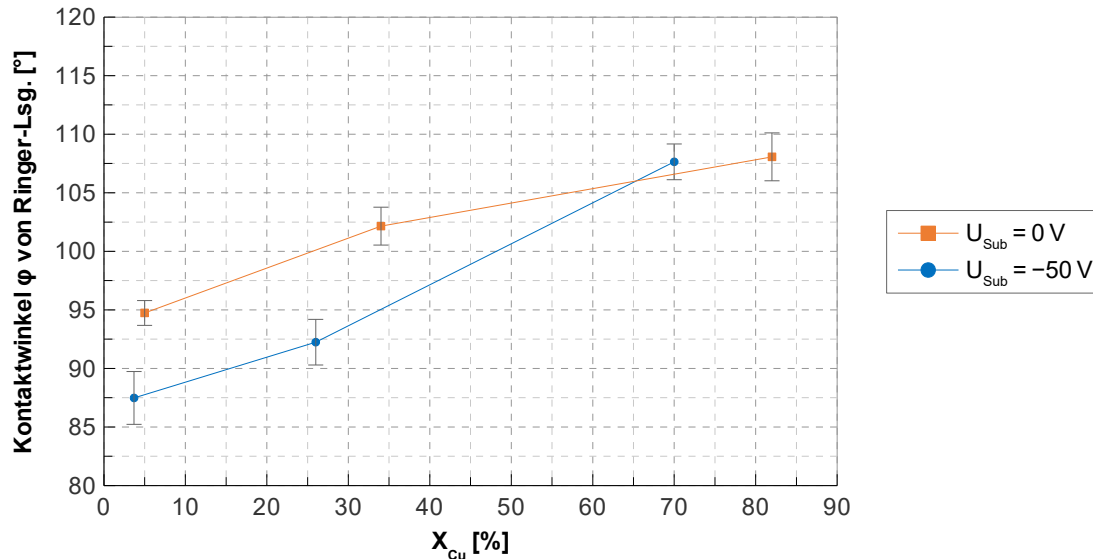


Abb. 4.44: Vergleich der Kontaktwinkel von RINGER-Lsg. auf a-C:H:Cu-Schichten abgeschieden mit (-50 V) und ohne Substratbiasspannung; Fehlerbalken: Standardabweichung des Kontaktwinkels auf einer Probe

4.2.7 Freisetzungskinetik von Cu-Ionen

Die Freisetzung von Cu^{2+} -Ionen (im Folgenden vereinfacht nur Cu-Freisetzung genannt) wurde mittels der anodischen Inversvoltammetrie (ASV) in verschiedenen zeitlichen Abständen bestimmt. Pro Probe wurde ein Volumen von 10 mL RINGER-Lösung verwendet und diese in einem Umlaufbad auf konstant 37°C erwärmt. Zunächst wurde eine beschichtete Probe mit einem $X_{\text{Cu}} = 80 \%$ in ein Gefäß mit RINGER-Lsg. gegeben. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die Oberfläche blau als Folge der Oxidation des oberflächennahen Cu. Nach 24 h Immersion zeigen EDX-Messungen an der Probenoberfläche, dass diese einen hohen Anteil an Sauerstoff und Chlor enthält (Abb. 4.45c). In REM-Aufnahmen werden kristalline Strukturen sichtbar, die auf der Probenoberfläche gewachsen sind (Abb. 4.45a und b). Dies lässt vermuten, dass sich durch die hohe Konzentration an Cu im Grenzflächenbereich zwischen Oberfläche und RINGER-Lsg. eine Mischung aus Kupferoxiden, -hydroxiden und -chloriden gebildet hat, die an der Probenoberfläche ausgefällt sind. Die gemessene Cu-Stoffmengenkonzentration fällt dementsprechend niedrig aus, da die Bildung der Passivierungsschicht die Freisetzung weiterer Cu^{2+} -Ionen verhindert. Dies wurde ebenfalls von Prinz bei Cu-beschichteten Proben in PBS beobachtet [66].

Im Körper findet ein ständiger Gas-, Stoff- und Flüssigkeitsaustausch zwischen Blut und umliegendem Gewebe statt, wodurch die Bildung einer Passivierungsschicht verhindert wird. Daher

wurde ein stetiger Austausch des Mediums während der Freisetzungsmessungen durch eine Schlauchpumpe simuliert, über die das Freisetzungsmedium in ständiger Strömung gehalten wird. Durch die kontinuierliche Bewegung der Flüssigkeit wird die Bildung der Passivierungsschicht vermindert. Der Einfluss eines regelmäßigen Medienwechsels wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden Cu-Schichten von 1 μm Dicke durch Sputtern auf Ti6Al4V-Substraten abgeschieden, was zu einer Cu-Gesamtstoffmenge von $n_{\text{Cu}} = 10.47 \mu\text{mol}$ und Oberflächenkonzentration von $110.16 \text{ nmol mm}^{-2}$ führt⁴.

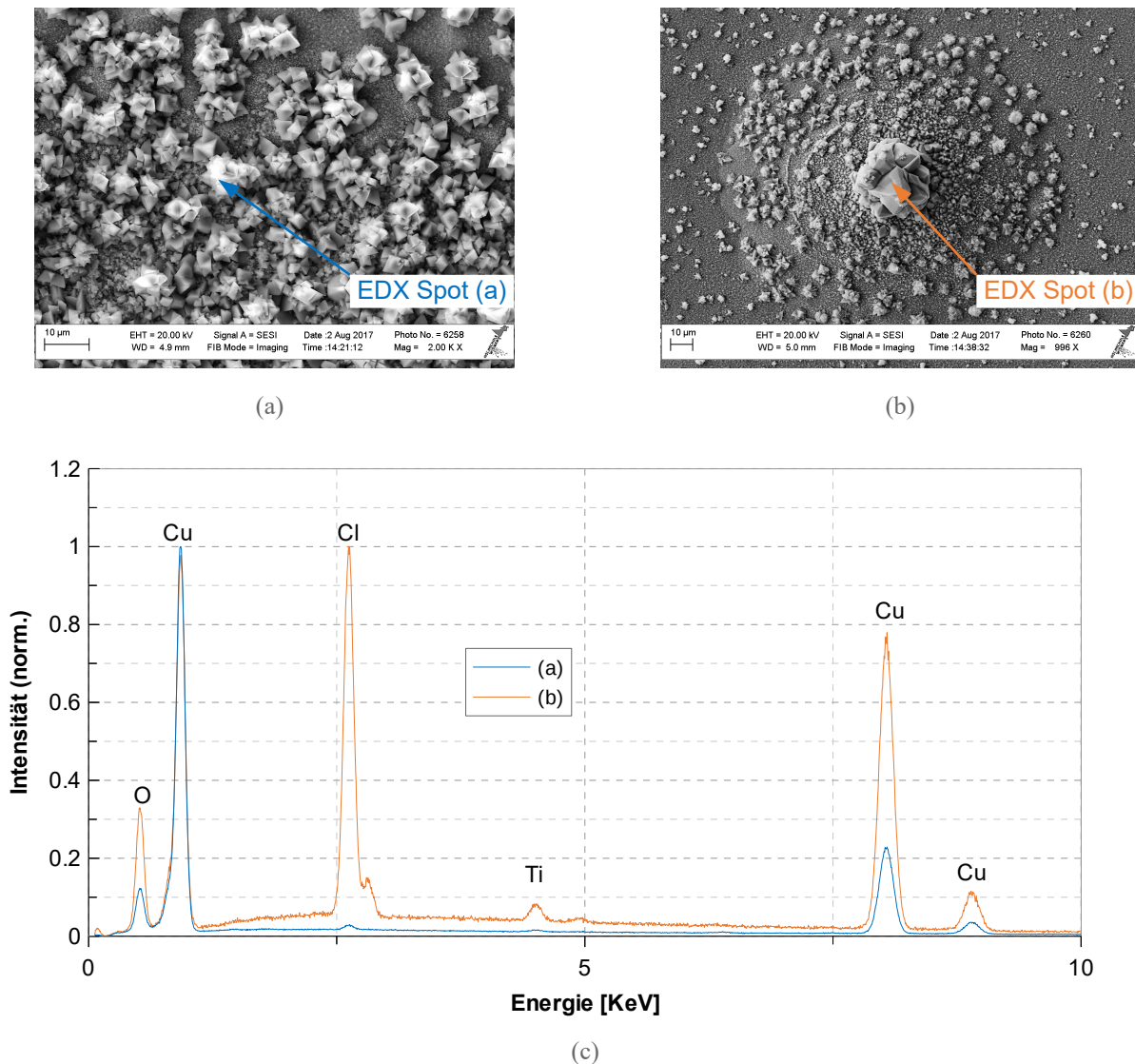


Abb. 4.45: REM-Aufnahmen der Kupferchlorid- und -hydroxidkristalle auf einer a-C:H:Cu-Schicht mit $X_{\text{Cu}} = 80 \%$ nach Immersion in RINGER-Lsg. (a) und (b) sowie dazugehörige EDX-Spektren (c)

Eine Probe wurde für 24 h in RINGER-Lsg. getaucht bei stündlichem Mediumwechsel, eine Probe für 24 h ohne Mediumwechsel sowie eine weitere Probe für 14 d bei täglichem Mediumwechsel. Die Cu-Stoffmengenkonzentration der RINGER-Lsg. wurde bei jedem Mediumwechsel gemessen.

⁴ Dichte gesputterter Cu-Schichten $\rho = 7 \text{ g cm}^{-3}$ [97]

Die einzelnen gemessenen Cu-Freisetzungen sowie die kumulativen Stoffmengenkonzentrationen sind in Abb. 4.46 dargestellt. Wird das Freisetzungsmedium nicht gewechselt, so verhindert die Passivierungsschicht die Freisetzung bereits nach 5 d. Bei einem tgl. Mediumwechsel kommt es zu einem Anstieg der Cu-Freisetzung bis zum zweiten Tag auf $0.19 \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$. Anschließend fällt diese auf ca. $(0.05 \dots 0.1) \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$ pro Tag ab und bleibt über die gesamte Messdauer von 14 d näherungsweise konstant. Dies liegt an der Bildung der Passivierungsschicht innerhalb der ersten zwei Tage, die die Freisetzung in den darauffolgenden Tagen reduziert.

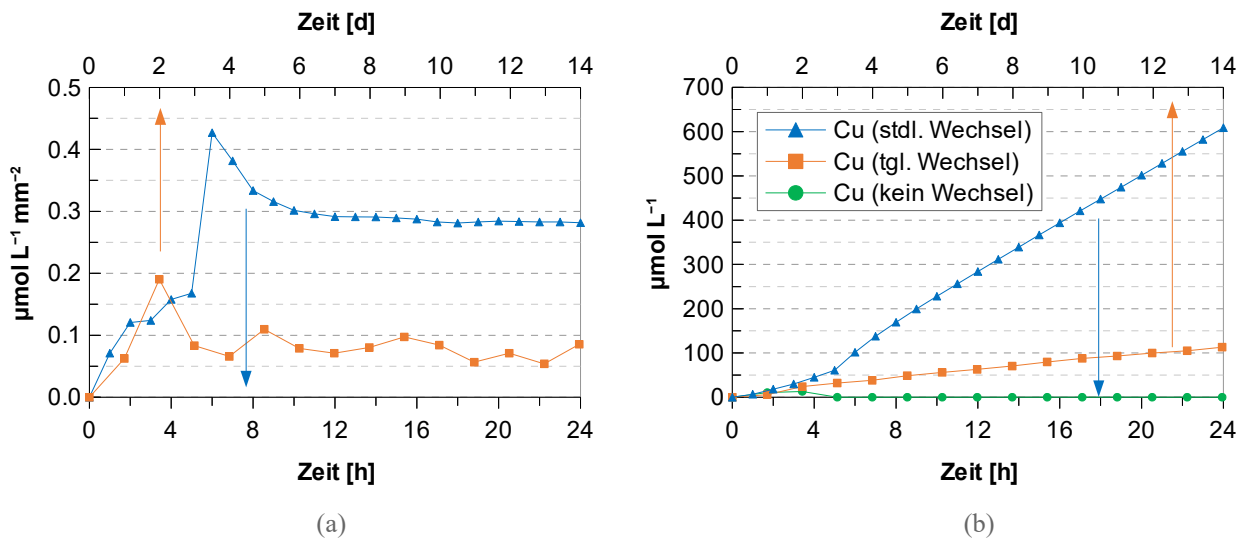


Abb. 4.46: Cu-Freisetzung einer Cu-Schicht ($d = 1 \mu\text{m}$) in RINGER-Lsg. über 24 h bei keinem (grün) und stdl. (blau) Mediumwechsel und über 14 d bei tgl. Mediumwechsel (orange) (a) sowie kumulative Stoffmengenkonzentrationen (b)

Ändert man die Messbedingungen und wechselt das Medium stdl., so ergibt sich über 24 h eine gesteigerte Freisetzung der antibakteriellen Substanz. Innerhalb der ersten 5 h kommt es zu einem Anstieg der Freisetzung auf bis zu $0.168 \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$. Ab 6 h erhöht sich die Freisetzung um das 2.5-fache auf $0.426 \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$ und fällt anschließend auf näherungsweise konstante $0.28 \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$ ab. Warum es innerhalb der ersten 6 h bzw. 2 d zu einem starken Anstieg der Freisetzung kommt, sollte näher untersucht werden. Es ist z. B. möglich, dass sich die Rauheit der Oberfläche durch das Herauslösen von Cu erhöht. Hierdurch vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen der Cu-Schicht und dem Freisetzungsmedium, wodurch die Freisetzung verstärkt wird. Der darauffolgende Rückgang der Freisetzung kann mit der Bildung der Passivierungsschicht erklärt werden. Im direkten Vergleich beider Proben wird deutlich, dass der stdl. Mediumwechsel zu einer ca. 4-fach höheren Freisetzung führt. Betrachtet man die kumulative Stoffmengenkonzentration in Abb. 4.46b, so wird deutlich, dass bei stdl. Mediumwechsel mit 0.14 mmol L^{-1} bereits nach 7 h mehr als die gleiche Stoffmenge wie nach insgesamt 14 d bei tgl. Mediumwechsel (0.11 mmol L^{-1}) freigesetzt wird. Insgesamt wird so nach 24 h eine kumulative

Stoffmengenkonzentration von 0.61 mmol L^{-1} erreicht. Dies entspricht einer freigesetzten Stoffmenge von $n_{\text{Cu,R}} = 6.1 \text{ } \mu\text{mol}$ und damit ca. 58 % der rechnerisch ermittelten Cu-Gesamtstoffmenge der Cu-Schicht. Die in PBS ermittelte antibakterielle Konzentration von $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ wird mit der Cu-Schicht nach 13 h überschritten, die zytotoxische Konzentration von $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ nach 20 h ^[66,67].

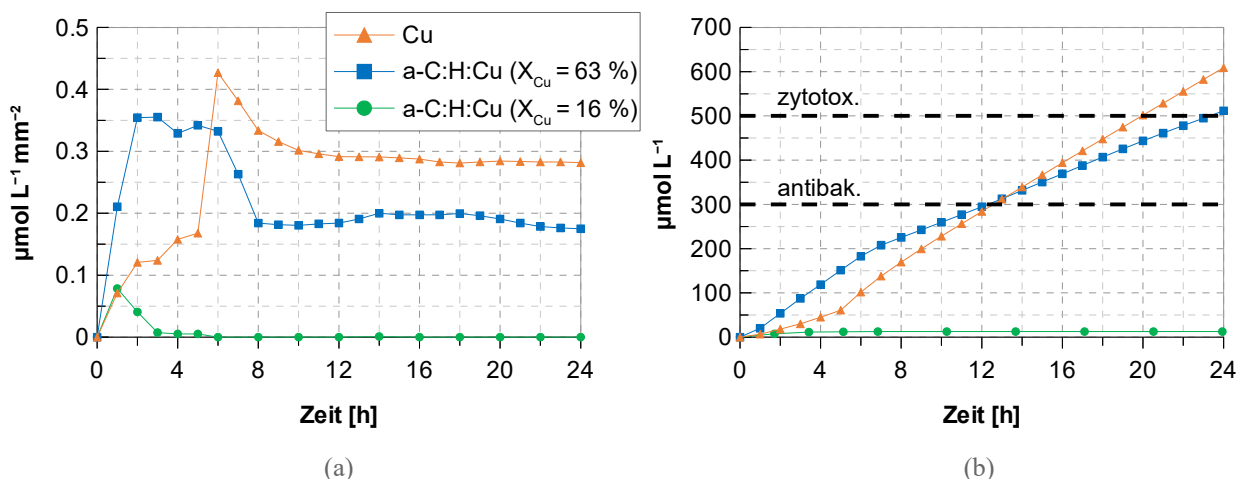
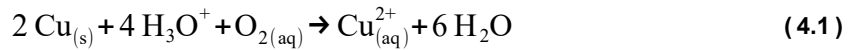


Abb. 4.47: Cu-Freisetzung einer Cu-Schicht (orange) sowie zweier a-C:H:Cu-Schichten mit $X_{\text{Cu}} = 63 \%$ (blau) und $X_{\text{Cu}} = 16 \%$ (grün) ($d = 1 \text{ } \mu\text{m}$) in RINGER-Lsg. über 24 h bei stdl. Mediumwechsel (a) und jeweilige kumulative Stoffmengenkonzentration (b)

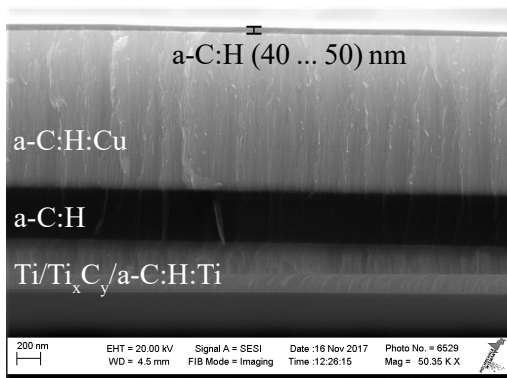
Um die Cu-Freisetzung aus a-C:H:Cu-Schichten zu untersuchen, wurden zwei Proben mit $X_{\text{Cu}} = 63 \%$ (a-C:H:Cu_{0,63}) und $X_{\text{Cu}} = 16 \%$ (a-C:H:Cu_{0,16}) für 24 h in RINGER-Lsg. eingetaucht. Die zeitlichen Verläufe der gemessenen Cu-Freisetzungen sind in Abb. 4.47a dargestellt. Bei beiden a-C:H:Cu-Schichten ist die Cu-Freisetzung in den ersten 5 h am höchsten ($0.35 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ bzw. $0.075 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$), im Gegensatz zum erst nach 6 h abrupten Anstieg bei der Cu-Schicht. Dies kann mit den in der a-C:H-Matrix nur schwach gebundenen, oberflächennahen Cu-Nanopartikeln erklärt werden, die schnell desorbieren. Gleichzeitig haben die Cu-Nanopartikel ein höheres Oberfläche/Volumen-Verhältnis als eine geschlossene Cu-Schicht. Nach 5 h fällt bei der Probe a-C:H:Cu_{0,63} die Cu-Freisetzung auf näherungsweise konstante ($0.18 \dots 0.2$) $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ ab und liegt damit unter der einer Cu-Schicht. Bei der Probe a-C:H:Cu_{0,16} ist nach 6 h keine Cu-Freisetzung mehr messbar. Dieser Unterschied zwischen beiden a-C:H:Cu-Schichten kann damit erklärt werden, dass durch das Herauslösen der Cu-Nanopartikel bei hohem X_{Cu} eine poröse a-C:H-Matrix zurückbleibt. Zum einen kann das Freisetzungsmittel durch die Poren eindringen und so auch tiefer gelegenes Cu herauslösen, zum anderen kann auch in tieferen Schichtregionen gelegenes Cu durch die Poren an die Oberfläche diffundieren. Der dazugehörige chemische Mechanismus ist die Oxidation der Cu-Nanopartikel

durch Hydroniumionen und im Freisetzungsmedium gelösten Sauerstoff nach der Reaktionsgleichung (4.1):

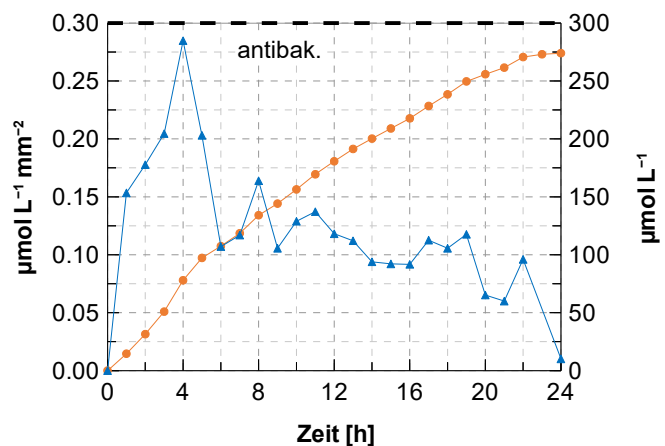


Bei Betrachtung der kumulativen Stoffmengenkonzentration in Abb. 4.47b wird deutlich, dass die a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht trotz ihrer geringeren Cu-Gesamtstoffmenge von $n_{\text{Cu}} = 6.6 \mu\text{mol}$ innerhalb von 24 h mit 500 mmol L^{-1} ($n_{\text{Cu,R}} = 5 \mu\text{mol}$) eine fast gleich hohe Stoffmenge wie die Cu-Schicht freisetzt. Dies liegt hauptsächlich an der höheren Freisetzung innerhalb der ersten 6 h. Die antibakterielle Konzentration von $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ wird mit der a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht ebenfalls nach 13 h überschritten. Die a-C:H:Cu_{0,16}-Schicht setzt innerhalb von 24 h nur $0.0126 \text{ mmol L}^{-1}$ ($n_{\text{Cu,R}} = 0.126 \mu\text{mol}$) frei und erreicht keine antibakterielle Konzentration im betrachteten Zeitraum.

EDX-Messungen ergaben für beide a-C:H:Cu-Schichten nach der Immersion einen Cu-Stoffmengenanteil von $X_{\text{Cu},0.63} = 19 \%$ bzw. $X_{\text{Cu},0.16} = 15 \%$. Bei der a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht wurde X_{Cu} somit um 44 %-Punkte reduziert und dementsprechend 70 % der enthaltenen Cu-Gesamtstoffmenge freigesetzt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der ermittelten freigesetzten Cu-Stoffmenge und der Cu-Gesamtstoffmenge der Schicht ($n_{\text{Cu,R}}/n_{\text{Cu}} = 5 \mu\text{mol} / 6.6 \mu\text{mol} \cdot 100 \% = 76 \%$ der ursprünglichen Gesamtstoffmenge). Die geringe Diskrepanz kann damit erklärt werden, dass das EDX-Signal tiefenabhängig ist. Es ist möglich sein, dass Cu, welches zuvor tiefer in der a-C:H:Cu-Schicht lag, an die Oberfläche diffundiert ist und dadurch das Cu-Signal im Spektrum verstärkt. Des Weiteren sind die rechnerisch ermittelten Cu-Gesamtstoffmengen der Schichten nur Schätzwerte, die fehlerbehaftet sind.



(a)

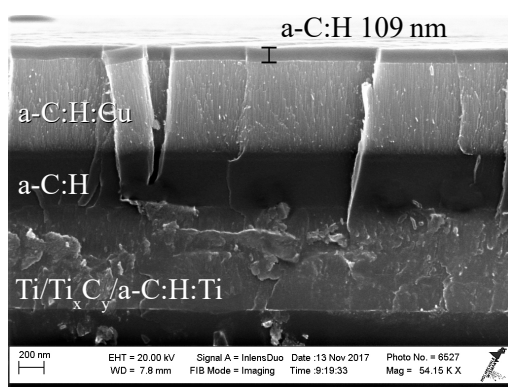


(b)

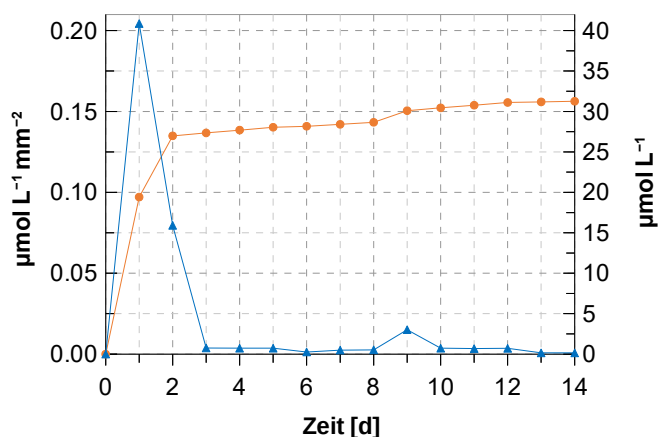
Abb. 4.48: Schichtaufbau der Probe a-C:H:Cu_{0,9B1} (a) und Cu-Freisetzung in RINGER-Lsg. über 24 h (b) bei stdl. Mediumwechsel (blau) sowie kumulative Stoffmengenkonzentration (orange)

Darüber hinaus wurde der Einfluss einer a-C:H-Barrierschicht auf die Cu-Freisetzung untersucht. Dazu wurde der C_2H_2 -Partialdruck gegen Ende der Depositionsphase erhöht, sodass das Cu^+ -Signal im Emissionsspektrum vollständig zurückging. Auf diese Weise wurde auf einer a-C:H:Cu-Schicht mit $X_{Cu} \approx 90\%$ eine Barrierschicht von (40 ... 50) nm Dicke abgeschieden (Abb. 4.48a). Die in Abb. 4.48b dargestellte Cu-Freisetzung der Probe a-C:H:Cu_{0,9B1} zeigt innerhalb der ersten 24 h insgesamt einen unregelmäßigen Verlauf. Innerhalb der ersten 4 h steigt die Cu-Freisetzung auf bis zu $0.285 \mu mol L^{-1} mm^{-2}$ an und fällt anschließend ab auf Werte um $0.1 \mu mol L^{-1} mm^{-2}$. Über die letzten 20 h zeigt die Freisetzung eine stetige Reduzierung auf $0.0077 \mu mol L^{-1} mm^{-2}$ und nach 24 h ergibt sich eine kumulative Stoffmengenkonzentration von insgesamt $0.27 mmol L^{-1}$ ($n_{Cu,R} = 2.7 \mu mol$), die knapp unter der antibakteriell wirkenden Konzentration von $300 \mu mol L^{-1}$ liegt. Im Vergleich zur a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht wird die kumulative Cu-Freisetzung dementsprechend halbiert und die a-C:H-Barrierschicht verringert effektiv die Freisetzung der antibakteriellen Substanz.

Als nächstes wurde die Dicke der a-C:H-Barrierschicht auf 109 nm erhöht (Abb. 4.49a) und die Cu-Freisetzung über 14 d bei tgl. Mediumwechsel gemessen (Abb. 4.49b). Es wird deutlich, dass bei der Probe a-C:H:Cu_{0,9B2} die höchste Freisetzung mit $0.2 \mu mol L^{-1} mm^{-2}$ in der Größenordnung der vorherigen Probe a-C:H:Cu_{0,9B1} mit einer Barrierschicht von (40 ... 50) nm Dicke liegt und ebenfalls innerhalb der ersten 24 h erfolgt. Nach 3 d wird die Cu-Freisetzung stark reduziert auf Werte um $3.5 \cdot 10^{-3} \mu mol L^{-1} mm^{-2}$ und nach 14 d ergibt sich eine kumulative Stoffmengenkonzentration von insgesamt $0.0313 mmol L^{-1}$ ($n_{Cu,R} = 0.313 \mu mol$). Durch die dickere a-C:H-Barrierschicht wird die Freisetzung dementsprechend im Vergleich zur Cu-Schicht über 14 d deutlich reduziert (vgl. Abb. 4.46a und b).



(a)



(b)

Abb. 4.49: Schichtaufbau der Probe a-C:H:Cu_{0,9B2} (a) und Cu-Freisetzung in RINGER-Lsg. über 14 d (b) bei tgl. Mediumwechsel (blau) sowie kumulative Stoffmengenkonzentration (orange)

Des Weiteren wurde auf einer a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht eine a-C:H-Barrierschicht von 134 nm Dicke abgeschieden (Abb. 4.50a). Insgesamt reduziert diese die Cu-Freisetzung um zwei Zehnerpotenzen im Gegensatz zu den Schichtsystemen ohne Barrierschicht. Die höchste Cu-Freisetzung wurde nach 3 d mit $0.027 \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$ gemessen, welche innerhalb der nächsten 5 d näherungsweise linear auf $(1.7 \cdot 10^{-3} \dots 3.4 \cdot 10^{-3}) \mu\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-2}$ abnimmt. Im weiteren Verlauf bleibt diese nahezu konstant. Nach 14 d wird so bei der Probe a-C:H:Cu_{0,63B} mit a-C:H-Barrierschicht eine kumulative Stoffmengenkonzentration von $0.0129 \text{ mmol L}^{-1}$ ($n_{\text{Cu,R}} = 0.129 \mu\text{mol}$) freigesetzt. Die kumulativen Cu-Konzentrationen aller Proben mit Barrierschicht liegen unterhalb der antibakteriellen Konzentration von $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Die a-C:H-Barrierschicht ist daher geeignet, die Cu-Freisetzung zu verzögern. Die Konzentration ist jedoch zu gering für eine antibakterielle Wirkung.

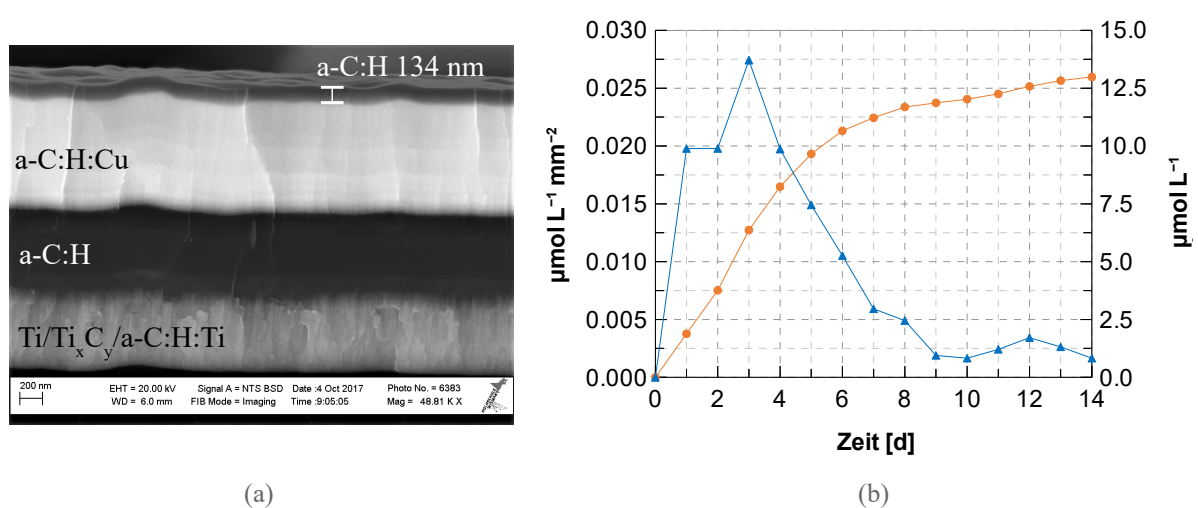


Abb. 4.50: Schichtaufbau der Probe a-C:H:Cu_{0,63B} (BSE) (a) und Cu-Freisetzung in RINGER-Lsg. über 14 d (b) bei tgl. Mediumwechsel (blau) sowie kumulative Stoffmengenkonzentration (orange)

Nach abschließender Betrachtung wird deutlich, dass X_{Cu} der a-C:H:Cu-Schicht und die Dicke der a-C:H-Barrierschicht die entscheidenden Faktoren zur Kontrolle der Cu-Freisetzung sind. Es ist darüber hinaus anzumerken, dass die zusätzliche a-C:H-Barrierschicht die Bildung einer Passivierungsschicht verhindert. Insgesamt wurde im betrachteten Zeitraum (24 h oder 14 d) bei keiner der Schichten das Cu vollständig freigesetzt bzw. das Ende der Cu-Freisetzung erreicht. Daher sind diesbezüglich noch weitere Untersuchungen notwendig.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschichtsystem

Zu Beginn dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Haftfestigkeit von a-C:H-Schichten auf den Ti6Al4V-Substraten gering ist und diese umgehend delaminieren. Eine Ti-Zwischenschicht erhöht die kritische Last der a-C:H-Schicht auf 97 mN, führt jedoch nicht zu einer ausreichenden Adhäsion. Dies wurde durch großflächige Delamination der Schichten bei den Nanokratztests deutlich. Um die Haftfestigkeit weiter zu erhöhen, wurde in dieser Arbeit die Deposition unterschiedlicher Ti_xC_y-Zwischenschichten als Haftvermittler untersucht. Als optimale Depositionsparameter für eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit der a-C:H-Schichten wurden eine hohe Schichtdicke der Ti_xC_y-Haftschrift, ein möglichst hoher Kohlenstoffanteil in der Ti_xC_y-Schicht und ein geringer Druck (0.7 Pa) bei der Deposition der a-C:H-Schicht identifiziert. Die Höhe einer Substratbiasspannung bei der a-C:H-Deposition zeigte keinen messbaren Einfluss auf die kritische Last, jedoch auf die Häufigkeit von Schichtschäden ab Erreichen der kritischen Last. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und im Hinblick auf einen gradierten chemischen und strukturellen Übergang zwischen dem Ti6Al4V-Substrat und der a-C:H-Schicht wurde die Haftschrift optimiert und im Ergebnis ein chemisch gradiertes Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschriftsystem vorgestellt. Es erhöht die kritische Last des gesamten Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems auf > 300 mN und trägt somit erheblich zur Haftfestigkeit und Adhäsion zwischen der a-C:H-Barrierschicht bzw. a-C:H:Cu-Schicht und dem Ti6Al4V-Substrat bei. Darüber hinaus bietet sie eine Alternative zu den ebenfalls verwendeten Haftschriftsystemen aus Cr und CrN, deren Einsatz in der Medizintechnik aus physiologischen Gründen kritisch zu sehen ist. Im Gegensatz zu SiC-Schichten bietet sie weiterhin das Potential, den Effekt des oralen Galvanismus zu mindern, da die Anzahl unterschiedlicher Metalle im Mundraum beim Einsatz von Ti-Implantaten auf ein Minimum reduziert wird. Mit einer Härte von 16.9 GPa ist die a-C:H-Schicht inkl. Haftschriftsystem in den Bereich der harten a-C:H-Schichten einzuordnen^[1], ihr Strukturmodul beträgt 178 GPa. Am Schichtsystem durchgeführte Röntgendiffraktometrie zeigte das Vorhandensein von TiO₂ (Rutil) und einer TiC-Phase im Haftschriftsystem. Diese stabilen Ti-C-Bindungen sind ein wesentlicher Grund für die verbesserte Haftfestigkeit.

Da zur Ermittlung der Haftfestigkeit in Industrie und Forschung viele unterschiedliche quantitative und qualitative Prüfverfahren verwendet werden, stellt sich ein Vergleich der Haftfestigkeit mit anderen Schichtsystemen als schwierig dar. Der Kratztest findet häufig Anwendung, wobei je nach Schichtbeschaffenheit und -dicke entweder ein Diamantkegel oder eine BERKOVICH-Spitze verwendet wird. Das entwickelte Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Testparameter mit den Ergebnissen der Arbeit von Batory *et al.*^[17]

verglichen werden. Diese nutzten ein gradiertes Haftschiichtsystem aus a-C:H:Ti ($d = 700$ nm) für a-C:H ($d = (660 \dots 720)$ nm) auf 316L Substraten und ermittelten deren Haftfestigkeit mittels Nanokratztests mit einem Diamantkegel (Öffnungswinkel = 87.7° ; Radius = $97 \mu\text{m}$). Die Härte ($H_{\text{ind}} = 12.9$ GPa) und der Strukturmodul ($E_{\text{St}} = 127.8$ GPa) der a-C:H-Schicht liegen unter den in dieser Arbeit ermittelten Werten des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems ($H_{\text{ind}} = 16.9$ GPa, $E_{\text{St}} = 178$ GPa), sind aber unter Berücksichtigung dieser Tatsache in etwa vergleichbar. Sie ermittelten eine kritische Last von ca. 36 mN. Im Vergleich dazu ist das optimierte Haftschiichtsystem in dieser Arbeit mit einer BERKOVICH-Spitze bis > 300 mN belastbar. Die geringere kritische Last kann das Resultat der geringeren Schichthärte, des Edelstahlsubstrates oder des großen Spitzenradius sein. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse ist jedoch sehr kritisch zu betrachten, da die Einleitung und Verteilung der Spannungen und Kräfte von der Spitze in das Schichtsystem je nach Prüfbedingungen und Spitzengeometrie sehr unterschiedlich ausfallen. Ebenfalls haben die mechanischen Eigenschaften des Substrates sowie des Schichtsystems einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis. Es kann also mit den bisher zur Verfügung stehenden Prüfmethoden bestenfalls ein Trend nachgewiesen werden, ohne direkte Vergleichbarkeit mit anderen Methoden bzw. Substrat/Schichtsystemen.

Die Haftfestigkeit des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems auf Ti6Al4V-Substraten wurde zusätzlich in 3-Punkt-Biegeversuchen nach DIN EN ISO 1519 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass es ab einem Biegeradius von 10 mm zu einer Sättigung der Segmentbreite im Schichtsystem kommt. Die Rissinitiierung beginnt im Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschiichtsystem als Folge dessen kolumnaren Morphologie. Von dort aus setzen sich die Risse bei kleiner werdendem Biegeradius in die a-C:H-Schicht fort, bis diese an die Oberfläche treten. Das Schichtsystem zeigte bis zu einem Biegeradius von 2 mm keine Abplatzungen, was die in den Nanokratztests festgestellte hohe Haftfestigkeit bestätigt. In der Literatur sind bisher keine Biegeversuche zur Bewertung der Haftfestigkeit von DLC-Schichten beschrieben. Es wurde jedoch bereits das Dehnungsverhalten und dessen Einfluss auf die inneren Spannungen von DLC-Schichten untersucht ^[261].

Das Ziel weiterer Untersuchungen sollte die Identifizierung der Nanostruktur des Haftschiichtsystems sein. Von besonderem Interesse ist die Verteilung der Ti- in der a-C:H-Phase, deren Morphologie und die Korrelation mit deren mechanischen Eigenschaften. Des Weiteren kann es zu Diffusionseffekten im chemisch gradierten Schichtbereich kommen, welche durch Langzeituntersuchungen beobachtet werden müssen. Die detaillierte Untersuchung des Schadensbildes in Abschnitt 4.1.4 zeigt, dass der Schichtschaden zuerst zwischen Ti6Al4V-Substrat und der ersten Ti-Schicht entsteht. Dies kann auf die Bildung einer Oxidschicht auf dem Substrat vor dem Beschichten zurückgeführt werden. Hier bietet eine Prozessoptimierung mit einem geringen Basisdruck und der sorgfältigen Entfernung von Restsauerstoff und Restfeuchte aus dem Rezipienten

weiteres Verbesserungspotential. Chemisch sind beide Werkstoffe nahezu identisch, da sie hauptsächlich aus Ti bestehen. Einzig die Morphologie (Substrat: globulare Körner der $\alpha+\beta$ -Mischphase, Ti-Schicht: kolumnare Körner) ist unterschiedlich und bietet ebenso Optimierungspotential durch z. B. Angleichung der Gefüge. Zu einer weiteren Erhöhung der Haftfestigkeit im kritischen Grenzflächenbereich ist zudem eine mechanische Verzahnung durch Aufrauen des Substrates auf der Nanoskala denkbar.

Die a-C:H-Schicht hat des Weiteren die Aufgabe, als Diffusionsbarriere das Ausdiffundieren von Metallionen und Korrosionsprodukten aus Metallsubstraten (CoCrMo, 316L) zu verhindern. Die Barriereeigenschaft wurde in der Literatur bereits bestätigt ^[281–288]. Ob die in dieser Arbeit hergestellten a-C:H-Schichten diese Aufgabe ebenfalls erfüllen und ob die Schichtdicke von ca. 400 nm dafür ausreichend ist, muss noch untersucht werden.

5.2 a-C:H:Cu-Schichten

5.2.1 X_{Cu} und chemische Zusammensetzung

Mittels des in dieser Arbeit vorgestellten RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses kann X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten über ein breites Intervall eingestellt werden. Es gelingt die Deposition von Schichten mit wenigen Stoffmengenprozent bis hin zu reinen Cu-Schichten. Die Abhängigkeit des X_{Cu} (\uparrow :steigend, \downarrow :fallend) von relevanten Prozessparametern wurde evaluiert und ist konsistent mit denen aus der Literatur ^[252,289–291].

$X_{Cu} \uparrow$ wenn: RF-Leistungsdichte \uparrow , C_2H_2 -Partialdruck \downarrow , Substratbiasspannung \downarrow

Es wurde festgestellt, dass eine Substratbiasspannung als zusätzlicher Parameter ebenfalls einen sichtbaren Einfluss auf X_{Cu} hat. Dies kann auf Rücksputtereffekte zurückgeführt werden, welche die Abscheiderate bei einer Substratbiasspannung von -50 V in etwa halbiert. Darüber hinaus kommt es in diesem Fall zu einem Einbau von Ar-Atomen aus der Sputteratmosphäre in die Schichten. Es wurde in allen a-C:H:Cu-Schichten ein gewisser Anteil an Sauerstoff festgestellt ($X_O < 11\%$), der auch in anderen Arbeiten beschrieben wird. Dieser wurde auf den Einbau von Sauerstoff aus Restluft und -feuchte im Rezipienten zurückgeführt. Anders als in der Literatur wurde hier ein abnehmender X_O mit steigendem X_{Cu} festgestellt ^[292]. Dies liegt am geringen Abstand zwischen Substrat und Magnetron (50 mm) und an der hohen Depositionsrate. An a-C:H:Cu-Schichten durchgeführte Röntgendiffraktometrie zeigte, dass hauptsächlich elementares Cu in den Schichten vorliegt.

5.2.2 Schichtmorphologie

Die Morphologie der a-C:H:Cu-Schichten besteht aus einer a-C:H-Matrix, in die Cu-Nanopartikel von wenigen nm Größe ((1.5 ... 10) nm bei $X_{\text{Cu}} = 20\%$ bis (8 ... 22) nm bei $X_{\text{Cu}} = 80\%$) eingebettet sind. Dies wurde ebenfalls für a-C:H:Me-Schichten, die mit den Methoden aus den Arbeiten ^[87,100,103,120] hergestellt wurden, beschrieben. In den übrigen in Abschnitt 2.4 zitierten Arbeiten wurden keine Untersuchungen der Schichtmorphologie durchgeführt, weshalb ein Vergleich nicht möglich ist. Erweitert man das Feld der relevanten Literatur auf a-C:H:Cu-Schichten ohne direkten Bezug zu deren antibakteriellen Eigenschaften ^[289,292,293], so wird in diesen von der gleichen Morphologie berichtet. Das gleiche gilt für auf Glas- ^[80] und Si-Substraten ^[294] abgeschiedene a-C:H:Cu-Schichten. Die Unterschiede in den Partikelgrößen liegen im Bereich von wenigen nm und werden auf die Verwendung unterschiedlicher Depositionsverfahren sowie Reaktivgase (C_2H_2 oder CH_4) zurückgeführt. Die Größe der Cu-Nanopartikel wurde mit keinem der in dieser Arbeit untersuchten Prozessparameter in deren betrachteten Bereichen sichtbar verändert. Sie hing lediglich ganz allgemein vom X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten ab, was jedoch auch an der Probenpräparation und den geringen durchstrahlten Schichtdicken gelegen haben kann. So wurde in REM-Aufnahmen der Schichtquerschnitte eine Änderung der Morphologie von Cu-Nanopartikeln zu kolumnar gewachsenen Cu-Nanostäben sichtbar, wenn während der Schichtdeposition eine Substratbiasspannung von -50 V angelegt wurde und X_{Cu} mit $> 80\%$ entsprechend hoch war. Dies kann auf eine erhöhte Oberflächendiffusion der Adatome zurückgeführt werden, die zur Agglomeration des Cu während des Schichtwachstums führt. Diese spezielle Morphologie wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Es ist ebenfalls bekannt, dass die Partikelgröße durch den Prozessdruck beeinflusst werden kann, da ein hoher Prozessdruck zur Agglomeration von Cu-Teilchen in der Gasphase führt. So berichten Chen *et al.* von einer Veränderung der Partikelgröße mit dem Prozessdruck ^[295]. Choi *et al.* berichten in ihrer Arbeit über die Deposition von Ag/DLC-Schichten mit einer Partikelgröße von 2 nm bei einem $X_{\text{Ag}} = (0.1 \dots 9.7)\%$. Die geringe Partikelgröße kann auf den geringen Prozessdruck von (0.08 ... 0.15) Pa und den Depositionsprozess mit einem Kohlenwasserstoff-Ionenstrahl zurückgeführt werden ^[296]. Polysiloxan gefüllt mit zerstäubtem Ag zeigte je nach X_{Ag} eine Partikelgröße von (4 ... 70) nm Durchmesser. Die hohe Streuung der gemessenen Durchmesser führen die Autoren auf Agglomerationseffekte der Ag-Partikel zurück ^[297]. Die Deposition von Kompositschichten mittels rotierender Targets führte in ^[298] zu Ag-Nano-Arrays in einer DLC-Matrix mit einem Durchmesser von (3 ... 5) nm. Ag-Nanopartikel von nanoskaligem Durchmesser (5 ... 10 nm) formten sich ebenfalls in einer a-C:H:N-Matrix ^[201].

5.2.3 Mechanische Eigenschaften

Mikrohärte und Strukturmodul der a-C:H-Schicht ($H_{\text{ind}} = 13.5 \text{ GPa}$, $E_{\text{St}} = 151 \text{ GPa}$) werden durch den Zusatz von Cu je nach dessen Stoffmengenanteil reduziert ($H_{\text{ind}} = 13 \text{ GPa}$, $E_{\text{St}} = 149 \text{ GPa}$ bei $X_{\text{Cu}} = 8.8 \%$ und $H_{\text{ind}} = 4.2 \text{ GPa}$, $E_{\text{St}} = 123 \text{ GPa}$ bei $X_{\text{Cu}} = 78 \%$), sofern während der Schichtdeposition eine Substratbiasspannung verwendet wird. Dies wurde ebenfalls von Pauleau *et al.* beobachtet ^[293]. Die a-C:H:Cu-Schichten zeigen einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen steigendem X_{Cu} und abnehmender Härte, wie dies für einen geringeren Stoffmengenbereich auch von Pardo *et al.* beschrieben wird ^[186]. Dies ist Gegenteilig zu der Eigenschaft von mit Karbidbildnern gefüllte a-C:H:Me-Schichten, welche in bestimmten Stoffmengenbereichen eine Zunahme der Härte zeigen, wie auch das in dieser Arbeit untersuchte Haftschichtsystem aus a-C:H:Ti (siehe Abschnitt 4.1.4 auf Seite 77). Eine Substratbiasspannung während der Schichtdeposition erhöht die Härte der a-C:H:Cu-Schichten. Ohne Verwendung einer Substratbiasspannung wird die a-C:H-Matrix hingegen in einem breiten Bereich von $X_{\text{Cu}} = (18 \dots 61) \%$ stark geschwächt. Die gemessenen Härtewerte liegen dann bei $(2 \dots 4) \text{ GPa}$ und damit im Bereich weicher, graphitischer Kohlenstoffschichten. Die Substratbiasspannung wirkt der Schwächung der a-C:H-Matrix durch Subplantationseffekte entgegen, indem sie deren sp^3 -Anteil erhöht. Gleichzeitig kommt es zu einem Ar^+ -Ionenbeschuss der Substratoberfläche, wodurch einzelne, hauptsächlich schwach gebundene Teilchen aus der Schicht entfernt werden. Zu diesen zählt unter anderem Wasserstoff ^[274], dessen Stoffmengenanteil ebenfalls einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat (siehe Abschnitt 2.5.1). Dadurch bleiben nur die stärker gebundenen Teilchen in der Schicht zurück, was die Härte erhöht. In der Literatur wird jedoch berichtet, dass der Ionenbeschuss zu einer Umwandlung der sp^3 -Zentren zu sp^2 -Clustern führt ^[275,299,300], was die Härte der Schichten reduzieren muss. Für eine merkliche Reduzierung der Schichthärte ist jedoch eine Ionenenergie von mindestens 200 eV notwendig ^[301]. Wie in den EDX-Messungen festgestellt, werden durch die Substratbiasspannung geringe Mengen an Ar-Atomen in die a-C:H:Cu-Schichten eingebaut. In der Literatur wird ein abnehmender sp^3 -Anteil bei gleichzeitiger Erhöhung der Schichthärte mit dem Einbau von Ar-Atomen beschrieben ^[275]. Eventuell führt die relativ geringe Beschleunigungsspannung von -50 V zu einer Erhöhung der Härte durch Subplantationseffekte, während die Energie auftreffender Ar-Ionen nicht hoch genug ist, um den sp^3 -Anteil merklich zu reduzieren. Die wesentlichen Gründe müssen atomarer Natur sein, da keine optische Änderung der Schichtmorphologie (Größe und Verteilung der Cu-Nanopartikel) durch Anlegen einer Substratbiasspannung erkennbar ist (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2). Die genauen Zusammenhänge müssen daher näher erforscht werden, z. B. durch eine detaillierte Analyse der entsprechenden Bindungszustände in XPS.

Insgesamt ist ebenfalls eine Reduzierung des Strukturmoduls je nach X_{Cu} bei Verwendung einer Substratbiasspannung von -50 V feststellbar (148 GPa bei $X_{Cu} = 8.8\%$; 116 GPa bei $X_{Cu} = 84\%$). Wird keine Substratbiasspannung verwendet, so wird der Strukturmodul schon bei geringem X_{Cu} auf (40 ... 60) GPa reduziert. Die elastischen Eigenschaften der Schichten liegen damit ebenfalls im Bereich der weichen, graphitischen Kohlenstoffschichten. Hierfür können die bereits oben diskutierten Zusammenhänge verantwortlich gemacht werden.

Es kann geschlussfolgert werden, dass mit steigendem Anteil an Cu in den a-C:H:Cu-Schichten auch die mechanischen Eigenschaften des Cu (weich, elastisch, duktil) zunehmend dominieren.

Der Verlauf der Kraft-Eindring-Kurven gibt weiteren Aufschluss über die elasto-plastischen Materialeigenschaften. In Abb. 5.1 sind die Kraft-Eindring-Kurven für das Substrat aus Ti6Al4V, das Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem und die Cu-beladenen a-C:H:Cu-Schichten dargestellt. Die gesteigerte Härte des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems gegenüber dem Substrat zeigt sich in einem steileren Anstieg der Prüfkraft insbesondere in den ersten 200 nm Eindringtiefe. Auch im weiteren Verlauf bleibt der Anstieg der Prüfkraft über der des Substrates. Das a-C:H:Cu-Schichtsystem zeigt hingegen einen flacheren Anstieg der Prüfkraft innerhalb der ersten 650 nm. Im weiteren Verlauf übersteigt die Prüfkraft die des Substrates, was an dem darunterliegenden härteren Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystem liegt. Anschließend flacht der Anstieg der Prüfkraft ab und liegt im Kraftbereich des Substrates.

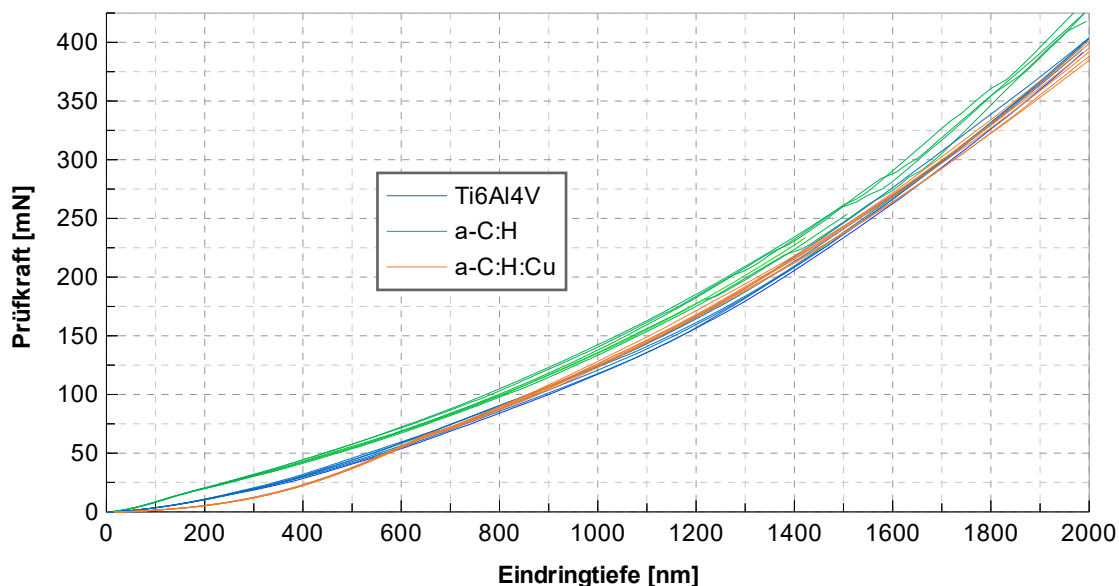


Abb. 5.1: Kraft-Eindring-Kurven der Härtemessung an Ti6Al4V, beschichtet mit Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H und Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu mit konstanten Belastungsraten

Im Vergleich der mechanischen Kennwerte der a-C:H:Cu-Schichten mit denen aus der in Abschnitt 2.4.1 zitierten Literatur finden sich vergleichbare Werte für Ag-beladene a-C:H-Schich-

ten, deren Härte von 13 GPa auf 11.5 GPa ($X_{\text{Ag}} = (4.5 \dots 15.2) \%$) reduziert wird ^[17]. Dass die Härte nicht weiter reduziert wurde liegt daran, dass sie zur Deposition eine Substratbiasspannung von -600 V nutzten. Allerdings wurde in der vorliegenden Arbeit festgestellt, dass eine Substratbiasspannung von -50 V bereits ausreicht, um die a-C:H-Matrix erheblich zu härten. Der Strukturmodul lag bei (122 ... 133) GPa und wurde durch den Ag-Zusatz nicht deutlich verändert. Dies wurden ebenfalls für die in dieser Arbeit untersuchten a-C:H:Cu-Schichten festgestellt. Die Härte von mit Ag-Ionen implantierten CrN-Schichten lag ebenfalls im Bereich von (10 ... 12) GPa ^[85]. Die von Song *et al.* beschriebenen TiO₂/Ag-Kompositschichten zeigten hingegen je nach O-Stoffmengenanteil höhere Härten von (14 ... 23.9) GPa. In der Arbeit von Tsai *et al.* erreichten Cu-beladene a-C:H-Schichten nur Werte von (275 ... 357) HV 0.01/60 was mit deren hohen X_{Cu} von (75 ... 86) % sowie dem Fehlen einer Substratbiasspannung erklärt werden kann. Ewald *et al.* maßen VICKERSHärten von 200 HV 10 an TiAg-Schichten und stellten damit keine Veränderung gegenüber dem Ti-Substrat fest. Dies kann an der hohen Prüfkraft von 10 kgf und der allgemein geringen Eignung der VICKERS-Härtemessung für dünne Schichten liegen. Wang *et al.* maßen bei einer Ti-Cu-N-Schicht eine Härte von 1030 HV 0.025 und führten dies auf die Ausbildung einer harten TiN-Phase zurück, die in reiner Form eine Härte von 2000 HV 0.025 aufweist. Diese wurde durch die Cu-Phase ($w_{\text{Cu}} = 8.5 \%$) weicher.

Die nach VICKERS gemessenen Schichthärten sind nicht direkt mit denen aus der vorliegenden Arbeit vergleichbar. Bei der Nanoindentation wird zur Berechnung der Härte die projizierte Kontaktfläche, bei der VICKERS-Härte die tatsächliche Kontaktfläche verwendet. Da sich bei einem VICKERS-Indenter die projizierte und die tatsächliche Kontaktfläche um etwa 7 % unterscheiden, ist zu erwarten, dass der VICKERS-Härtewert etwa 7 % unter der äquivalenten Indentationshärte liegt. Es ist zu beachten, dass eine solche Umwandlung eine perfekte Geometrie des Eindringkörpers voraussetzt, was bei sehr geringen Eindringtiefen im Allgemeinen nicht der Fall ist. Die geringen Prüfkraft der VICKERS-Härteprüfung für dünne Schichten von < 1 N führen zu kleinen Resteindrücken. Die Unsicherheit bei einer Messung eines Resteindrucks mit einer Diagonalen von 5 µm liegt bei der Verwendung eines optischen Verfahrens bei ca. 20 %. Mit abnehmender Größe der Vertiefung nimmt dieser Wert zu und kann bei einem Resteindruck von 1 µm bis zu 100 % betragen. Zudem ist das Materialverhalten bei geringen Prüfkraften hauptsächlich elastisch, was zu Abweichungen bei der Bestimmung der Eindringtiefe und damit zu Fehlinterpretationen bei der Härte führen kann. Um die Eindringtiefe des Indenters auf die Probenoberfläche zu referenzieren, wird dieser mit einer geringen Kontaktkraft auf die Probenoberfläche gedrückt. Dies führt zu einem ersten unvermeidbaren Eindringen des Indenters in die Probenoberfläche, dessen Einfluss gerade bei Messungen mit geringen Prüfkraften zu berücksichtigen ist. Darüber hinaus ist die Größe der Verformung in einem Nanoindentationstest vergleichbar mit der von

Materialdefekten, wie Versetzungen und Korngrößen, wodurch die in der Analyse verwendete Kontinuumsnäherung an Gültigkeit verliert. Dies ist gerade im Bezug auf die Morphologie der a-C:H:Cu-Schichten mit ihren unterschiedlichen Phasen aus amorpher a-C:H-Matrix und kristallinen Cu-Nanopartikeln in der Größe von wenigen nm von Relevanz. Die unterschiedlichen Morphologien beider Phasen beeinflussen die Ausbildung der plastischen Zone und die Spannungsverteilung unterhalb der Kontaktfläche während der Indentierung. Da die Schichtdeposition mit Niedertemperaturplasmen ein Nichtgleichgewichtsprozess ist, weisen insbesondere Schichten aus a-C:H hohe intrinsische Spannungen auf. Diese führen bei fehlender Berücksichtigung ebenfalls zu einer Fehlinterpretation der gemessenen mechanischen Eigenschaften. Der Einfluss von Eigenspannungen auf Nanoindentationstests wurde unter anderem von Tsui *et al.* untersucht ^[302]. In ihrer Arbeit bogen sie eine Probe aus einer Aluminiumlegierung, um einen kontrollierten Spannungszustand herzustellen. Anschließend führten sie herkömmliche Nanoindentationstests durch. Sie zeigten, dass die Härte gegenüber der im spannungsfreien Zustand gemessenen bei anliegender Druckspannung geringfügig zunimmt und bei Zugspannung geringfügig abnimmt. Sie führen diese Variation in der Härte auf eine Verschiebung der Fließgrenze innerhalb des Materials zurück. Der aus der Kontaktsteifigkeit ermittelte Elastizitätsmodul zeigt einen vergleichbaren Zusammenhang, jedoch war dessen Variation mit bis zu 10 % zwischen Zug- zu Druckspannung deutlich größer. Sie ergibt sich aus Fehlern beim Schätzen der wahren Kontaktfläche aus den Daten der Entlastung aufgrund eines größeren *Pile-up* im druckbeanspruchten Material. Es wurde des Weiteren festgestellt, dass sich die Kontaktsteifigkeit mit der angelegten Spannung nicht merklich ändert. Wurde die wahre Kontaktfläche optisch ermittelt, so wurde in Gegenwart von Druck- oder Zugspannung keine Variation des Elastizitätsmoduls und der Härte festgestellt. Vergleichbare Zusammenhänge wurden ebenfalls an DLC-Schichten beobachtet ^[303]. In welchem Maße intrinsische Spannungen das Messergebnis beeinflussen wird derzeit diskutiert ^[303–306].

Eine lastunabhängige Härtemessung infolge der geometrischen Ausbildung des Prüfkörpers in Form einer Pyramide mit unveränderlichem Flächenöffnungswinkel liegt dann vor, wenn das KICK'sche Ähnlichkeitsprinzip gilt:

$$F = a \cdot d^2 \quad (5.1)$$

Aus ihm geht hervor, dass das Quadrat der Eindruckdiagonalen proportional zur aufgewendeten Kraft ist, wobei a eine Stoffkonstante darstellt. Durch geometrische Abweichungen der Indenter Spitze findet man gerade bei der Nanoindentation häufig eine Last-Abhängigkeit der Härte. Das bedeutet, dass bei einem bestimmten Material mit steigender Prüfkraft eine zunehmende oder abnehmende Härte ermittelt wird. Neben geometrischen Abweichungen und dem bereits erwähnten Indentation Size Effect ist die Ausbildung einer Randwulst (*Pile-up*) am Eindruck eine weitere

Ursache, die je nach den Gleitmöglichkeiten des untersuchten Werkstoffes unterschiedlich stark auf der Probenoberfläche ausfällt. Aus den genannten Gründen gilt bei der lastabhängigen Mikro- und Nanohärtemessung nicht mehr das KICK'sche Ähnlichkeitsprinzip sondern das MEYER'sche Potenzgesetz:

$$F = a \cdot d^n \text{ mit } n \neq 2 \quad (5.2)$$

5.2.4 Spektrale Plasmaanalyse

Um den Anteil der Cu^+ -Ionen und damit die Anzahl zerstäubter Teilchen aus dem Cu-Target im Prozessplasma in situ zu beobachten und gezielt zu steuern wurde in dieser Arbeit das Prozessplasma mittels OES analysiert. Dabei wurde ein Emissionsspektrum mit intensiven Ar- und Cu-Linien aufgezeichnet. Die Intensität der jeweiligen Emissionslinie hängt vom Anteil der emittierenden Spezies im Plasma ab. So wurde neben der Prozesscharakteristik und dem Einfluss der relevanten Prozessparameter auf X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten auch der zeitliche Verlauf der Belegungs- und Freisputterprozesse des Cu-Targets detailliert untersucht (Abb. 4.29 und 4.30). Es wurde festgestellt, dass sowohl die RF-Leistungsdichte als auch der C_2H_2 -Partialdruck einen Einfluss auf beide Prozesse haben, eine Substratbiasspannung jedoch nicht.

Inwieweit der zeitliche Verlauf des OES-Signals auch den Verlauf von X_{Cu} innerhalb der a-C:H:Cu-Schichten widerspiegelt, wurde in dieser Arbeit lediglich anhand von EDX-Messungen und Betrachtung der Schichtmorphologie über den Schichtquerschnitt untersucht. Da das EDX-Spektrometer jedoch durch seine geringe Ortsauflösung nur integrale Werte für X_{Cu} liefert und morphologische Unterschiede nicht direkt auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung schließen lassen, sind diese Ergebnisse kritisch zu betrachten. Die Zusammenhänge sollten mittels geeigneter Analyseverfahren (GDOES, XPS) näher untersucht und validiert werden.

Nachteilig ist die Reproduzierbarkeit des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses zu bewerten, da es trotz konstanter Prozessparameter mit steigendem C_2H_2 -Partialdruck zu zunehmend hohen Variationskoeffizienten von X_{Cu} in den a-C:H:Cu-Schichten kommt (siehe Tab. 14). Dies wurde ebenfalls in der Betrachtung der zeitlichen Verläufe des OES-Signals deutlich (siehe Abb. 5.2). Dies kann nicht wie in reaktiven Sputterprozessen, bei denen die Reaktivkomponente der Gasphase (z. B. N_2 oder O_2) mit dem Targetmaterial eine chemische Bindung eingeht, durch Instabilitäten nach dem BERG-Modell erklärt werden. Die Reproduzierbarkeit reaktiver Sputterprozesse gilt allgemein als kritisch, da während der Prozesse neben dem Substrat auch Teile der Depositionsanlage beschichtet werden und Sublimationseffekte auftreten. In der Industrie wird daher regelmäßig der Rezipient in einem Sauerstoffplasma gereinigt. Diese Thematik bezogen auf die Deposition von a-C:H:Me-Schichten findet in der Literatur bisher keine Beachtung.

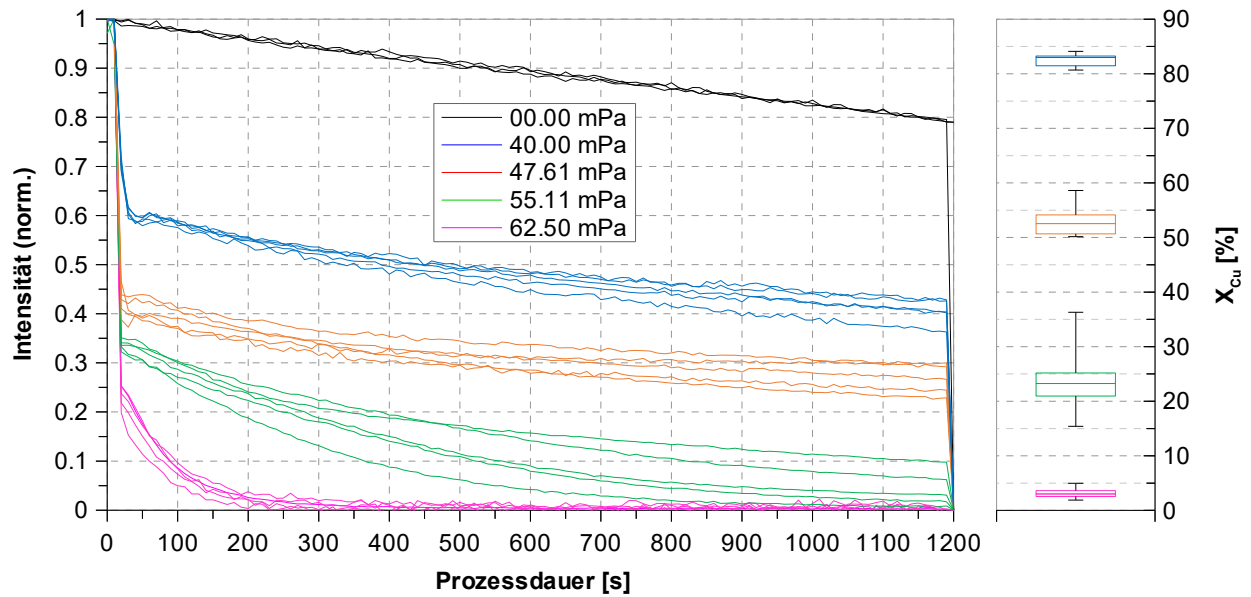


Abb. 5.2: Verlauf der Intensität der Cu⁺-Emissionslinie bei unterschiedlichen C₂H₂-Partialdrücken zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit des RF-PVD/PECVD-Hybridprozesses (links), statistische Darstellung der erhaltenen X_{Cu} (rechts); zugehörige Daten sind in der gleichen Farbe dargestellt

Tab. 14: Statistische Auswertung der Depositionsversuche aus Abb. 5.2

p(C ₂ H ₂) [mPa]	40.00	47.61	55.11	62.50
$\bar{X}_{i,arithm.}$ [%]	82.49	53.22	24.21	3.17
σ [%]	1.24	3.04	6.88	1.00
V [%]	1.50	5.72	28.40	31.45

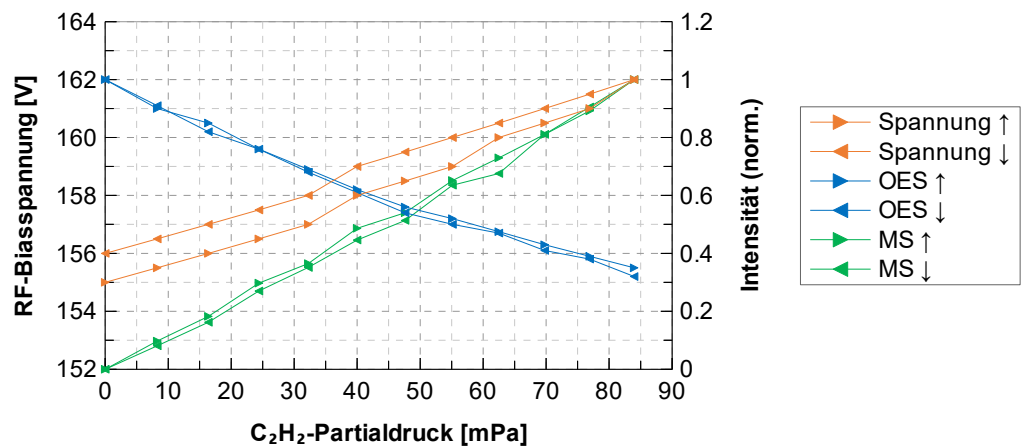


Abb. 5.3: Abhängigkeit der RF-Biasspannung und der Intensität von OES(Cu I)- und MS(28 AMU)-Signal vom C₂H₂-Partialdruck; $\psi = 5.09 \text{ W cm}^{-2}$, $Q_{Ar} = 60 \text{ sccm}$

In Verbindung mit der beschriebenen Thematik der Reproduzierbarkeit der Prozesse kann das OES-Signal in Form einer Regelschleife den Prozess kontrollieren und so die Reproduzierbarkeit erhöhen. Dies liegt unter anderem daran, dass der Cu-Anteil direkt im Plasma und damit indirekt

in den Schichten bestimmt werden kann. Es bieten sich unterschiedliche Methoden der Prozesskontrolle an. In Abb. 5.3 ist die Abhängigkeit der RF-Biasspannung und der Intensitäten der Cu^+ -Emissionslinie bzw. des MS-Signals für C_2H_2 (28 AMU) vom C_2H_2 -Partialdruck dargestellt. Dabei wurde während der Messungen der C_2H_2 -Zufluss zunächst schrittweise von 0 sccm auf 5.5 sccm gesteigert (\uparrow) und anschließend wieder auf 0 sccm reduziert (\downarrow). Der Ar-Zufluss betrug konstant 60 sccm. Zwischen den drei Messgrößen und dem C_2H_2 -Partialdruck ist in dem untersuchten Parameterbereich ein näherungsweise linearer Zusammenhang feststellbar. Die Regelung über die Biasspannung am Magnetron ist nicht zu empfehlen, da der Spannungsbereich sehr schmal ist ($\Delta U_{\text{bias}} = 10 \text{ V}$) und diese ebenfalls von weiteren Parametern, wie der Tiefe des Erosionsgrabens, dem Prozessdruck und eventuellen Ausgasungen, abhängig ist. Ihr Einfluss ist darüber hinaus anlagenspezifisch. Eine Analyse des MS-Signals wird oftmals in reaktiven Sputterprozessen genutzt, in der Targetmaterial und Reaktivgas eine chemische Bindung miteinander eingehen. Dort bildet sich typischerweise durch Sublimationseffekte eine Hysterese im Partialdruck des Reaktivgases und damit in dessen MS-Signal aus. Da die Deposition stöchiometrischer Schichten nur im Bereich dieser Hysterese möglich ist, wird daher die Prozesskontrolle über eine Messung des Partialdrucks durchgeführt. In dem in dieser Arbeit genutzten RF-PVD/PECVD-Hybridprozess bilden Targetmaterial und Reaktivgas jedoch keine stabile chemische Verbindung, wodurch es zu keinem Hystereseverhalten des C_2H_2 -Partialdrucks kommt. Diese Art der Prozesssteuerung ist des Weiteren aufgrund der hohen Kosten durch die notwendige differentielle Pumpstufe nicht zu empfehlen. Eine geeignete Prozesskontrolle ist daher über Aufzeichnung des OES-Signals und dementsprechender Regelung des C_2H_2 -Partialdrucks realisierbar.

5.2.5 Haftfestigkeit

Die Untersuchung der Haftfestigkeit der a-C:H:Cu-Schichten in Nanokratztests hat ergeben, dass die kritischen Lasten mit (40 ... 50) mN sehr gering sind und einer geringe Adhäsion zu dem darunterliegenden $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{C}_y/\text{a-C:H:Ti}/\text{a-C:H}$ -Schichtsystem besteht. Mittels der spektralen Plasmaanalyse wurde gezeigt, dass dies an einem prozessbedingt hohen X_{Cu} im Grenzflächenbereich zwischen a-C:H- und a-C:H:Cu-Schicht liegt. Es wurden zwei Verfahren auf ihre Eignung untersucht, den Verlauf von X_{Cu} über den Schichtquerschnitt kontrolliert umzukehren:

1. eine gezielte Belegung des Cu-Targets mit Kohlenwasserstoffen durch einen zunächst hohen C_2H_2 -Partialdruck und anschließendes Freisputtern des Targets
2. Verringerung des zerstäubten Cu durch eine geringe RF-Leistungsdichte und gradierte Steigerung der Zerstäubungsrate mittels einer Leistungsrampe am Magnetron

Beide Verfahren führen zum gewünschten Verlauf von X_{Cu} . Dabei zeigte sich das Verfahren 2 als besser kontrollierbar und ressourcenschonender durch weniger Reaktivgas und die geringere und

einfach zu kontrollierende Leistungsdichte. Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass der chemisch gradierte Übergang je nach X_{Cu} zu kritischen Lasten von 106 mN ($X_{Cu} = 22 \%$) führt und daher ein wesentlicher Faktor für die Haftfestigkeit der a-C:H:Cu-Schichten ist. Mit steigendem X_{Cu} nimmt die kritische Last ab auf bis zu 75 mN ($X_{Cu} = 61 \%$), da die Kohäsion der a-C:H-Matrix durch die Cu-Nanopartikel reduziert wird. Der Vorteil einer Substratbiasspannung während der a-C:H:Cu-Deposition wird auch in einer Erhöhung der kritischen Last auf bis zu > 300 mN ($X_{Cu} = 27 \%$) deutlich. Dies beruht ebenfalls auf der Erhöhung des Anteils der sp^3 -Hybridisierung in der a-C:H-Matrix und dadurch gesteigerte Härte sowie Kratzfestigkeit der Schichten. Die auftretenden Schichtschäden in Form von Muschelbrüchen entstehen zwischen der a-C:H-Schicht und der a-C:H:Cu-Schicht. Bisher sind in der Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen zur Haftfestigkeit von a-C:H:Cu-Schichten beschrieben. Wie schon bei der Diskussion der Haftfestigkeit des Haftschriftsystems erläutert, sind die Ergebnisse der Nanokratztests kritisch zu beurteilen. Eine endgültige Interpretation ist aufgrund der komplexen Zusammenhänge schwierig.

Die Haftfestigkeit des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu-Schichtsystems wurde darüber hinaus in 3-Punkt-Biegeversuchen nach DIN EN ISO 1519 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die a-C:H:Cu-Schichten eine gesteigerte Duktilität und Bruchdehnung aufweisen und dadurch, im Gegensatz zu a-C:H-Schichten, zu einer geringeren Rissbildung neigen. Ein Einfluss der Substratbiasspannung auf die a-C:H-Matrix wurde auch in diesen Untersuchungen festgestellt und zeigte sich durch eine verminderte Rissbildung und höhere Segmentbreite. Es kam bis zu einem Biegeradius von 2 mm zu keinem Abplatzen des Schichtsystems, was die hohe Haftfestigkeit auch bei starker Substratverformung bestätigt.

5.2.6 Oberflächeneigenschaften

Die durchgeführten AFM-Messungen zeigten in Übereinstimmung mit der Literatur ^[178,280] eine zunehmende Rauheit der Probenoberfläche mit steigendem X_{Cu} in der a-C:H:Cu-Schicht. Der statische Kontaktwinkel von RINGER-Lsg. nahm mit steigendem X_{Cu} zu. So änderte sich das Benetzungsverhalten von hydrophil (poliertes Ti6Al4V und ungefüllte a-C:H-Schicht) zu hydrophob (a-C:H:Cu). Es wurde ein Einfluss der Substratbiasspannung auf die Benetzbarkeit ermittelt. Dies hängt ebenfalls mit einem steigenden Anteil der sp^3 -Hybridisierung in der a-C:H-Matrix zusammen. Die Ergebnisse wurden mit den ermittelten Oberflächenrauheiten korreliert. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, sind die Oberflächeneigenschaften eines Materials entscheidend für deren Biokompatibilität. Deshalb werden nachfolgend bisherige Erkenntnisse zur Biokompatibilität von DLC und ihr Zusammenhang mit dessen Oberflächeneigenschaften diskutiert.

Der Ablauf von Zell- und Bakterienadhäsionsprozessen steht in direktem Zusammenhang mit den Oberflächeneigenschaften. Diaz *et al.* beschreiben, dass ein Anwachsen von Bakterien dann

begünstigt wird, wenn die Maße der Oberflächentopographie der Bakterienform und -größe entsprechen ^[307]. Die Oberflächentopographie der Schichten wurden in dieser Arbeit im nm-Bereich charakterisiert, welcher für die Ausbildung eines Biofilms nur geringfügige Relevanz hat. Der für die Biofilmbildung relevante μm -Bereich wird durch eine vorherige oder nachfolgende Behandlung der Substratoberfläche durch z. B. Kugelstrahlen, Polieren oder Ätzen beeinflusst.

Die Biokompatibilität eines Materials wird ebenfalls im Wesentlichen durch dessen Oberflächeneigenschaften bestimmt. Noch bevor Zellen mit dieser Interagieren, kommt es zum Kontakt mit in der näheren Umgebung vorhandenen Molekülen. Dies sind im Falle von Blutplasma neben verschiedenen Elektrolyten, Glukose und Lipiden vor allem globuläre Proteine, wie Albumine und Globuline. Dabei kommt es bei den adsorbierten Proteinen vermutlich durch hydrophobe Wechselwirkungen zu Konformationsänderungen, wodurch hydrophobe Domänen freigelegt werden, welche sich stark an die ebenfalls hydrophobe Oberfläche binden. Im Falle der Adhäsion des β -Globulins Fibrinogen an eine Implantatoberfläche, führt dies zur Aktivierung des Koagulations- und Komplementsystems, gefolgt von Entzündungsprozessen und Thrombozytenadhäsion. Die Adhäsion von Albumin führt hingegen zu einer Passivierung der Oberfläche, wodurch es zu einer Reduzierung der Konformationsänderungen von Proteinen an dieser kommt. Des Weiteren reduziert dies die Adhäsion und Aktivierung von Blutzellen (Thrombozyten, Monozyten, Granulozyten). Die Ausbildung dieser ersten Proteinschicht wird wesentlich durch die Oberflächeneigenschaften bestimmt. Daher wird zur biofunktionalen Charakterisierung häufig die Adhäsion dieser beiden Blutplasmabestandteile an Oberflächen untersucht.

Erste in vitro Tests an Mäuse-Fibroblasten zeigten, dass diese auf DLC-Schichten normales Wachstum aufweisen und somit keine Zytotoxizität vorliegt ^[33,308]. Thomson *et al.* untersuchten zudem das Entzündungspotential durch Messung der Menge an lysosomalen Enzymen im DLC-Medium, nachdem Makrophagen diesem ausgesetzt waren. Es wurden keine Hinweise auf Entzündungsreaktionen der peritonealen Mäuse-Makrophagen und -Fibroblasten gefunden. Eine Korrelation der Ergebnisse mit den Oberflächeneigenschaften der DLC-Schichten wurde jedoch nicht durchgeführt. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Adsorptionsrate einer DLC-Schicht bezüglich des Proteins Fibrinogen vergleichbar mit der von Titan oder rostfreiem Stahl ist ^[309]. DLC hat jedoch den Vorteil, dass es nicht korrodiert. Allen *et al.* untersuchten das Wachstum von Makrophagen auf mit DLC beschichteten PS-Platten in vitro und stellten keinen erhöhten Zelltod fest ^[310]. In einer späteren Arbeit wurde festgestellt, dass DLC-Schichten keine negativen Auswirkungen auf den Metabolismus von osteoblastähnlichen Zelllinien haben. Dazu maßen sie die Produktion der drei osteoblastspezifischen Proteine alkalische Phosphatase, Osteokalzin und Kollagen Typ I. Ebenfalls wurde von ihnen die Implantation DLC-beschichteter CoCr-Zylinder in das intramuskuläre Gewebe von Ratten sowie transkortikale Gewebe von Schafen untersucht.

Eine histologische Analyse 90 d nach der Implantation ergab eine gute Verträglichkeit an beiden Orten ^[311]. Dies bestätigt die hohe Biokompatibilität *in vitro* und *in vivo*.

Linder *et al.* zeigten, dass DLC-Schichten die Adhäsion und Aktivierung von primärhumanen Monozyten und Makrophagen nicht erhöhten, woraus geschlossen wird, dass keine Entzündungserscheinungen *in vivo* zu erwarten sind ^[312]. Sie korrelierten die Ergebnisse jedoch nicht mit den Oberflächeneigenschaften der DLC-Schichten. DLC-beschichtete Titanoberflächen zur Anwendung in künstlichen Herzklappen wurden von Jones *et al.* untersucht. Sie maßen ebenfalls den hydrophilen Charakter von DLC ($56 \pm 2.5^\circ$), der mit einer verringerten Proteinadsorption und Thrombozytenadhäsion einhergeht, was auf eine gute Hämkompatibilität *in vivo* schließen lässt ^[313]. Eine verringerte Thrombogenität von koronaren Stents durch Reduzierung der Freisetzung von Metallionen ins Blut wurde ebenfalls festgestellt ^[314]. Salgueiredo *et al.* untersuchten Si_2N_4 mit einer DLC-Beschichtung als Material für künstliche Hüftgelenke. Aufgrund der hydrophilen Eigenschaften von DLC kam es zu keiner Bildung einer Apatitschicht und keinen zytotoxischen Reaktionen. Zudem wurde ein erhöhtes Zellwachstum im Gegensatz zu normalen Zellkulturplatten beobachtet ^[315]. Von Kwok *et al.* wurde unter anderem die Hämkompatibilität von P-beladene DLC untersucht, wobei sie eine noch weiter gesteigerte Benetzbarkeit feststellten ^[316]. Dadurch war die Adsorption des Blutproteins Albumin im Gegensatz zu unmodifiziertem DLC erhöht und die von Fibrinogen verringert. Durch die Adsorption von Albumin tritt eine Passivierung der Oberfläche ein und es kommt infolgedessen zu einer Verminderung der Konformationsänderungen von Proteinen. Fibrinogen aktiviert hingegen die Koagulation und Thrombozyten-Adhäsion. Daher fördert eine erhöhte Oberflächenenergie die Hämkompatibilität. In einer ähnlichen Arbeit von Yang *et al.* wurde der Einfluss von Stickstoff auf die Eigenschaften von DLC untersucht. Es wurde gezeigt, dass N ebenfalls die Hydrophilizität und Rauheit der Oberfläche erhöht. Des Weiteren erhöhte N die Wachstumsrate von Endothelzellen und zeigte verbesserte antithrombotische Eigenschaften im Vergleich zu unmodifiziertem amorphen Kohlenstoff ^[317]. Der Einfluss der physikalischen und chemischen Eigenschaften von DLC-Schichten auf die Biokompatibilität wurde von Ma *et al.* untersucht ^[318]. Sie fanden heraus, dass eine Erhöhung der Oberflächenrauheit und -energie zu einer gesteigerten Vitalität von Makrophagen führt. Allen Untersuchungen gemein ist, dass diese Effekte mit einer geringeren Proteinadsorption an der hydrophilen Oberfläche zusammenhängen ^[315-318].

Weitere Untersuchungen lassen vermuten, dass die biokompatiblen Eigenschaften auch vom Wasserstoffgehalt und dem Verhältnis der sp^2/sp^3 -Hybridisierung in der DLC-Schicht abhängen. Letzteres prägt ganz wesentlich die Materialstruktur bezüglich graphitischer und diamantartiger Anteile. Es wurde gezeigt, dass das sp^2/sp^3 -Verhältnis, wie bereits erwähnt, die Vitalität von Makrophagen beeinflusst, ebenso wie die Bakterienadhäsion ^[319], Hämkompatibilität ^[320] und der-

male Fibroblastenadhäsion ^[321]. Wei *et al.* stellten fest, dass die Oberflächenrauheit des Substrates die Morphologie, Benetzbarkeit, freie Oberflächenenergie, das sp^2/sp^3 -Verhältnis und die Restspannungen der DLC-Schichten beeinflusst. Zusätzlich wirken sich eine hohe Oberflächenrauheit des Substrates vor dem Beschichten, die Hydrophobizität, eine geringe freie Oberflächenenergie, ein geringer Wasserstoffgehalt sowie hohe Restspannungen der Schichten negativ auf die Zellvitalität aus ^[322]. Chan *et al.* fanden heraus, dass Cu-beladene DLC-Schichten mit unterschiedlichem w_{Cu} die Adhäsion von *E. coli* auf beschichteten Glassubstraten erheblich reduzieren. Die Aktivität der Bakterien auf Cu-freien DLC-Schichten beträgt in etwa 40 %, wohingegen Proben mit einem Massenanteil von $w_{Cu} > 58,76$ % eine antibakterielle Aktivität von 99.9 % zeigten. Der antibakterielle Einfluss der Oberflächenrauheit wurde von ihnen jedoch nicht nachgewiesen ^[80]. Tsai *et al.* untersuchten ebenfalls Cu-beladene DLC-Schichten und stellten eine Erhöhung der Hydrophobizität der Probenoberfläche mit steigendem w_{Cu} fest, was mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt ^[90].

Anhand dieser Erläuterungen wird deutlich, dass eine gesteigerte Hydrophilizität der Oberfläche die Biokompatibilität zumindest *in vitro* erhöht. Demnach ist die geringe Benetzbarkeit der a-C:H:Cu-Schichten im Hinblick auf deren Biokompatibilität kritisch zu sehen. Eine Möglichkeit, deren Benetzbarkeit zu erhöhen, stellt unter anderem das Ätzen der Oberflächen in einem O_2 -Plasma dar^[296]. Dies führt zur Bildung von Hydroxylgruppen (-OH) in der a-C:H-Matrix. Im Falle von temporären Implantaten ist jedoch ein Einwachsen des Implantates unerwünscht, weshalb die hydrophobe Oberfläche der a-C:H:Cu-Schichten dabei von Vorteil ist. Für weitere Informationen bezüglich des Einflusses der Oberflächeneigenschaften auf die Biokompatibilität sei auf die Literatur ^[323] verwiesen.

5.2.7 Freisetzungskinetik von Cu-Ionen

Es wurde die Cu-Freisetzung von gesputterten Cu-Schichten und a-C:H:Cu-Schichten mit unterschiedlichen X_{Cu} in RINGER-Lsg. untersucht. Als Referenz diente eine reine Cu-Schicht, um die maximal mögliche Cu-Freisetzung zu untersuchen.

Sowohl auf den Cu-Schichten als auch auf den a-C:H:Cu-Schichten bildete sich zu Beginn eine Passivierungsschicht aus schwerlöslichen Kupferoxiden, -hydroxiden und -chloriden. Dies wurde durch einen stdl. Mediumwechsel und Erzeugen einer kontinuierlichen Strömung des Mediums unterbunden. Das Phänomen wurde von Prinz ebenfalls in PBS beobachtet, dort bildete sich auf unterschiedlichen Cu-beladenen Proben in PBS eine Passivierungsschicht aus Kupferphosphaten ^[66]. In ihrer Arbeit stellte sie fest, dass die Bildung einer Passivierungsschicht kontinuierlich erfolgt und abhängig ist von der Art des Mediums sowie der Häufigkeit des Mediumwechsels. Sie stellte ebenfalls fest, dass die Cu-Freisetzung durch das Vorhandensein von Bakterien

verstärkt wird. Eine Möglichkeit ist, dass diese die Cu-Ionen aufnehmen und somit die Bildung einer Passivierungsschicht verzögern. Die Aufnahme von Schwermetallen durch Mikroorganismen wird auch als Bioakkumulation bezeichnet ^[324] und verläuft solange, bis eine für die Mikroorganismen letale Dosis erreicht ist. Es ist darüber hinaus möglich, dass Effekte wie Biokorrosion dazu beitragen, dass mehr antibakterielle Substanz freigesetzt wird. Dieser Einfluss wurde bisher jedoch nicht untersucht. Bei Freisetzungsmessungen ohne Bakterien ist ein stdl. Mediumwechsel eine Möglichkeit, die Messbedingungen praxisnäher zu gestalten.

Die Cu- und a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht von 1 µm Dicke zeigten nach 24 h Immersion in RINGER-Lsg. eine ähnliche kumulative Cu-Konzentration (500 µmol L⁻¹ bzw. 610 µmol L⁻¹) wie die Cu-beladenen Proben in PBS bei stdl. Mediumwechsel ((403 ... 680) µmol L⁻¹) in der Arbeit von Prinz. Die Cu-Konzentration nach 24 h Immersion einer massiven Cu-Ronde in PBS betrug 1.766 mmol L⁻¹ ^[66]. Die kumulative Gesamtkonzentration der untersuchten a-C:H:Cu_{0,16}-Schicht betrug nach 24 h 12.6 µmol L⁻¹ und lag weit unterhalb der oben genannten Werte. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Proben in dieser Arbeit mit 11 mm einen geringeren Durchmesser haben als in der Arbeit von Prinz (20 mm). Bezieht man die Größe der Probenoberflächen in die Konzentrationen mit ein, so ergeben sich für die Cu-Schicht 6.42 µmol L⁻¹ mm⁻², für die a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht 5.26 µmol L⁻¹ mm⁻² und für die Cu-Kompositschichten in ^[66] (1.07 ... 1.8) µmol L⁻¹ mm⁻². Die flächenbezogene freigesetzte Cu-Konzentration der massiven Cu-Ronde betrug 2.34 mmol L⁻¹ mm⁻² und ist damit geringer als diejenigen, der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Cu- und a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht. Dies kann ein Resultat der zusätzlichen Strömung des Freisetzungsmediums sein, die für ein verstärktes Ausspülen der Cu-Ionen aus den Schichten sorgt. Die a-C:H:Cu_{0,16}-Schicht zeigte eine um eine Zehnerpotenz geringere Cu-Freisetzung mit einer flächenbezogenen Cu-Konzentration nach 24 h von 0.133 µmol L⁻¹ mm⁻². Die höchste Cu-Freisetzung erfolgte bei der Cu-Schicht nach 6 h und bei den a-C:H:Cu-Schichten nach 2 h. Dies liegt an den schwach gebundenen, oberflächennahen Cu-Nanopartikeln in den a-C:H:Cu-Schichten, die ein hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis haben. Nach (5 ... 6) h nahm die Cu-Freisetzung ab und erreichte ein näherungsweise konstantes Niveau. Die kumulative freigesetzte Cu-Konzentration der Cu- und a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht lag nach 24 h bei 600 µmol L⁻¹ bzw. 500 µmol L⁻¹ und damit über der in PBS ermittelten letalen Dosis von 300 µmol L⁻¹ für die planktonische Form von *S. aureus* ^[66]. Die a-C:H:Cu_{0,16}-Schicht setzte innerhalb von 24 h nur 12.6 µmol L⁻¹ und damit theoretisch nicht genügend Cu für eine antibakterielle Wirkung frei.

Um die Möglichkeit einer zeitlichen Verzögerung der Cu-Freisetzung durch eine zusätzliche Diffusionsbarriereschicht zu untersuchen, wurde auf a-C:H:Cu-Schichten eine a-C:H-Barriereschicht von (40 ... 134) nm Dicke abgeschieden. Die Cu-Freisetzung wurde durch die Barriereschicht deutlich reduziert. So setzte die a-C:H:Cu_{0,9B1}-Schicht mit einer Barriereschicht von

(40 ... 50) nm mit $270 \mu\text{mol L}^{-1}$ in 24 h etwa halb so viel Cu frei, wie die a-C:H:Cu_{0.63}-Schicht ohne Barrierschicht. Die a-C:H:Cu_{0.63B}- und a-C:H:Cu_{0.9B2}-Schicht setzten innerhalb von 14 d nur (12.6 ... 31.2) $\mu\text{mol L}^{-1}$ frei und die anfänglich hohe Cu-Freisetzung verlief über mehrere Tage verteilt. Die Barrierschicht bietet somit die Möglichkeit, die antibakterielle Wirksamkeit über die ersten Tage zu verteilen, verbunden mit einer kontinuierlichen Abgabe antibakterieller Substanz über mehrere Wochen. Allerdings darf diese nicht zu dick sein, um eine Cu-Freisetzung in antibakterieller Dosis zu gewährleisten. Denkbar wäre auch eine poröse Schichtmorphologie bzw. ein netzartiges Schichtmuster. Es ist jedoch auch möglich, dass es zumindest zu einer Hemmung des Bakterienwachstums kommt. Zur Abtötung der biofilmbildenden Form von Bakterien war in der Arbeit von Prinz eine geringere Cu-Konzentration nötig, als für planktonische Bakterien. Dies kann am Einfluss der schichtspezifischen Oberflächeneigenschaften liegen, mit der die biofilmbildende Form stärker in Kontakt kommt.

Stranak *et al.* untersuchten die Cu-Freisetzung drei unterschiedlicher Ti/Cu-Mischschichten in 700 μL DMEM bei 37 °C [98].

- top-layer ($X_{\text{Cu}} = 90 \%$, $n_{\text{Cu}} = 1.225 \mu\text{mol}$)
- bottom-layer ($X_{\text{Cu}} = 55 \%$, $n_{\text{Cu}} = 2.31 \mu\text{mol}$)
- dual-layer ($n_{\text{Cu}} = 3.71 \mu\text{mol}$) bestehend aus top- und bottom-layer

Dabei setzte der top-layer innerhalb von 24 h den Großteil des Cu frei und erreichte eine Konzentration von 1.85 mmol L^{-1} ($6.71 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$). Die insgesamt erreichte Konzentration ist zwar um eine Zehnerpotenz höher als die der in dieser Arbeit untersuchten Cu-Schicht und a-C:H:Cu_{0.63}-Schicht ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$ bzw. $610 \mu\text{mol L}^{-1}$), liegt bezogen auf die Probenoberfläche jedoch nahe an deren Werten ($5.26 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ bzw. $6.42 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$). Im Gegensatz dazu wurde beim bottom-layer innerhalb von 24 h nur ein Teil der enthaltenen Cu-Stoffmenge freigesetzt, was zu einer Cu-Konzentration von 1 mmol L^{-1} ($3.63 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$) führte. Auch über die restliche betrachtete Messdauer von 10 d wurde nur ein Teil des Cu freigesetzt ($< 0.901 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$). Es ist daher festzustellen, dass auch in diesem Fall die Cu-Freisetzung durch eine Mischschicht aus Ti und Cu kontrolliert verzögert wird. Die unterschiedliche Cu-Freisetzung von top-layer und bottom-layer wird von den Autoren auch in Bezug zu deren unterschiedlichen Morphologie diskutiert. Sie stellten fest, dass die Energie der am Schichtwachstum beteiligten Ionen einen sichtbaren Einfluss auf das entstehende Gefüge der Schichten haben. Bei hohem Prozessdruck ist die Ionenenergie gering, wodurch (10 ... 20) nm große Cu-Kristalle entstehen. Diese führen zu einer rauen Oberfläche, die dem Freisetzungsmedium insgesamt eine größere Kontaktfläche bietet und so die Cu-Freisetzung verstärkt. Bei geringerem Prozessdruck ist die Ionenenergie hoch, wodurch die Größe der Cu-Kristalle im Gefüge auf ca. 2 nm zurückgeht und eine dichte, glatte Oberfläche entsteht. Dadurch ist die effektive Kontaktfläche zum

Freisetzungsmedium geringer. Sie berücksichtigen bei ihrer Betrachtung jedoch nicht die unterschiedlichen Cu-Stoffmengenanteile der Schichten, welche einen weitaus größeren Einfluss haben können. Der dual-layer als Kombination dieser beiden Schichten setzte innerhalb von 24 h 4.7 mmol L^{-1} ($17.04 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$) und damit $n_{\text{Cu,R}} = 3.29 \text{ } \mu\text{mol}$ bzw. 89 % der Cu-Gesamtstoffmenge frei. Diese Freisetzung ist damit dreimal so hoch wie die der Cu- und a-C:H:Cu_{0.63}-Schicht. Nach 48 h war eine Cu-Konzentration von $400 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($1.45 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$) messbar, die sich während der 50 d stetig verringerte.

In einer vorhergegangenen Arbeit untersuchten Stranak *et al.* drei mittels DC-MS, dual-MS und dual-HiPIMS hergestellte Ti/Cu-Schichten ^[66]. Die Cu-Gesamtstoffmenge der DC- und dual-MS-Schicht lag bei ($0.94 \dots 1.1$) μmol , die der dual-HiPIMS-Schicht bei $3.15 \text{ } \mu\text{mol}$. Die Cu-Freisetzung war auch bei diesen innerhalb der ersten 24 h am größten. Dabei setzte die dual-MS-Schicht keine merkliche Menge an Cu frei. Die DC-MS-Schicht setzte $750 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($2.89 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$) und damit $0.525 \text{ } \mu\text{mol}$ bzw. 56 % der Cu-Gesamtstoffmenge frei. Darüber hinaus wurde keine weitere Cu-Freisetzung der Probe gemessen. Aufgrund der geringen Cu-Freisetzung war keine antibakterielle Wirkung beider Schichten gegen *S. epidermidis* und *S. aureus* in DMEM festzustellen, obwohl die Cu-Konzentration der DC-MS-Schicht über der in ^[66] festgestellten antibakteriellen Cu-Konzentration von $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ in PBS lag. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass DMEM als Nährmedium das Bakterienwachstum fördert. Gleichzeitig werden, wie weiter unten genauer beschrieben, in Zellkulturmedien Cu-Ionen an Proteine und Aminosäuren im Medium gebunden, wodurch diese nicht mehr antibakteriell wirken. Die HiPIMS-Schicht setzte hingegen nach 24 h 6 mmol L^{-1} ($23.15 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ mm}^{-2}$) und damit $n_{\text{Cu,R}} = 4.2 \text{ } \mu\text{mol}$ frei. Dieser Wert liegt über der rechnerisch ermittelten Cu-Gesamtstoffmenge von $3.15 \text{ } \mu\text{mol}$, was von den Autoren auf Messfehler zurückgeführt wird. Es wird jedoch deutlich, dass alles Cu innerhalb der ersten 24 h freigesetzt wird. Die verstärkte Cu-Freisetzung der dual-HiPIMS-Schicht wird ebenfalls mit der veränderten kristallographischen Eigenschaften, wie den 8.9 nm großen Cu-Kristalliten, erklärt. Sie führt zu einer antibakteriellen Wirkung der Schicht gegen *S. epidermidis* und *S. aureus* in DMEM, wobei dieser Effekt bei der planktonischen Form höher ist als bei der biofilmbildenden. In ihrer Arbeit wird jedoch ebenfalls nicht auf den unterschiedlichen Cu-Stoffmengenanteil der einzelnen Schichten eingegangen, der ebenfalls die Ursache der unterschiedlichen Freisetzung sein kann. Eine Übersicht zum Vergleich der Freisetzung aller in diesem Abschnitt erwähnten Schichten ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Abschließend ist zu sagen, dass die unterschiedlichen Freisetzungsmedien aus den Arbeiten einen Einfluss auf die Freisetzungskinetik der antibakteriellen Substanz haben. Von Prinz wurde berichtet, dass die Freisetzung in Zellkulturmedium, LB-Nährbouillon und Humanplasma im Gegensatz zu PBS um den Faktor ($3 \dots 5$) verstärkt erfolgt ^[66]. Dies wurde auf die unterschiedli-

che Zusammensetzung der Medien zurückgeführt. Zellkulturmedium, LB-Nährbouillon und Humanplasma enthalten neben den komplexbildenden Ionen zahlreiche Proteine und Aminosäuren. Diese binden die Cu-Ionen in Form von Cu-Proteinkomplexen ^[325] und verhindern so eine Übersättigung der Lösung und damit Ausfällung von schwerlöslichen Cu-Verbindungen auf der Probenoberfläche. Für einen adäquaten Vergleich von Cu-Freisetzung und der antibakteriellen Wirksamkeit ist es ebenfalls nötig, beide Untersuchungen im gleichen Medium durchzuführen ^[326].

Des Weiteren ist bei der Diskussion der literaturübergreifenden Ergebnisse zu beachten, dass zur Cu-Freisetzung unterschiedliche Medienvolumina genutzt wurden (10 mL, 5 mL, 700 μ L). Unter der Voraussetzung gleicher gelöster Cu-Stoffmengen, ergeben sich alleine dadurch Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen. Wird das Mediumvolumen in die Konzentrationsangabe mit einbezogen, ergibt sich ein anderes Bild, wie im direkten Vergleich aller Proben in der Abb. 5.5 deutlich wird. Ein geringes Volumen von 700 μ L bildet den realen Anwendungsfall deutlicher ab, da sich nur ein dünner Flüssigkeitsfilm zwischen der Implantatoberfläche und dem Knochen bzw. Weichgewebe befindet. Es ist auch zu berücksichtigen, dass unterschiedliche Messmethoden zur Konzentrationsbestimmung auch unterschiedliche Messvolumina benötigen. So sind in dieser Arbeit weniger als 10 mL aufgrund der Größe der genutzten Filmelektroden und den geringen zu messenden Konzentrationen nicht möglich. Hier bietet die Atomabsorptionsspektroskopie den Vorteil, dass zur Messung geringe Volumina von 20 μ L ausreichen. Darüber hinaus ist eine kontinuierliche und gleichmäßige Strömung in einem Medienvolumen von < 1 mL schwer realisierbar. Die deutlich höhere Cu-Freisetzung der untersuchten Cu- und a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht kann mit der zusätzlichen Strömung des Freisetzungsmediums erklärt werden.

Aus den zitierten Arbeiten wird deutlich, dass die Kontrolle der Freisetzungskinetik der antibakteriellen Substanz im medizinischen Einsatz entscheidend ist. Sie muss groß genug für die Unterbindung einer Infektion sein, bei gleichzeitiger Erhaltung der Vitalität körpereigener Zellen. Hierzu kann diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag leisten, da festgestellt wurde, wie die Cu-Freisetzung durch den nanokonfigurierten Schichtaufbau kontrolliert werden kann. Die Ergebnisse geben einen Überblick über die wesentlichen Zusammenhänge. Darauf aufbauend können die Schichtsysteme an die medizinischen Erfordernisse angepasst und erweitert werden. Außerdem fehlen zu einer endgültigen Bewertung mikrobiologische Untersuchungen zur antibakteriellen Effektivität und Zytotoxizität der a-C:H:Cu-Schichten. Um die in Abb. 2.5 dargestellten zeitlichen Cu-Freisetzungen zu erhalten, ist ein nanokonfigurierter Aufbau der Beschichtung notwendig. So ist es denkbar, für den in Abb. 2.5 abgebildeten Fall der Infektion eine a-C:H:Cu_{0,63B}-Schicht mit einer darauffolgenden a-C:H:Cu_{0,63}-Schicht zu kombinieren. So wäre innerhalb der ersten 24 h eine hohe Cu-Freisetzung möglich, mit einer darauffolgend konstant geringen Cu-Freisetzung über die nächsten Wochen.

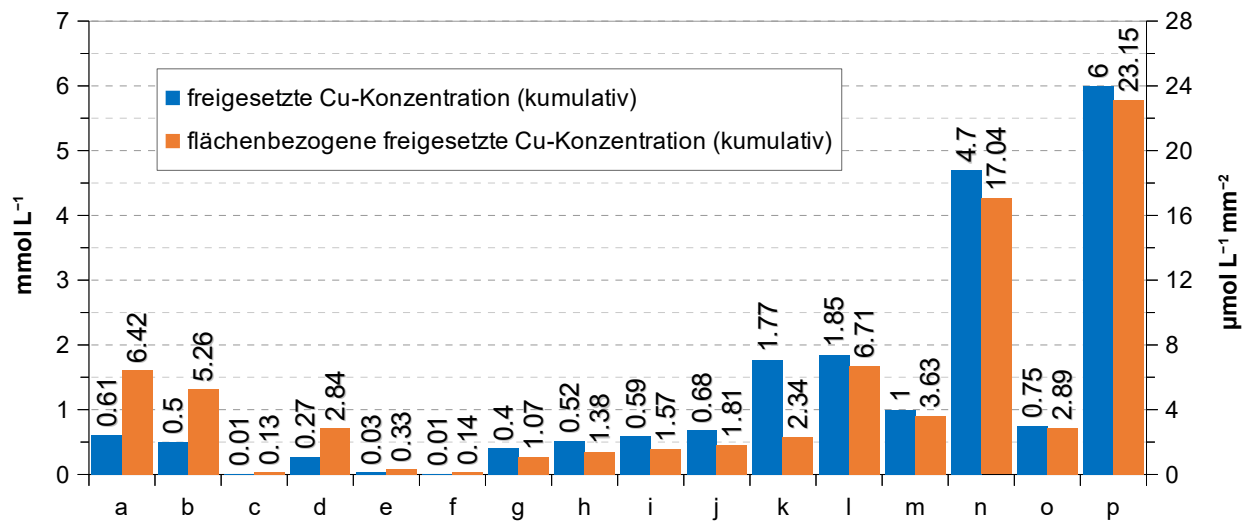


Abb. 5.4: Vergleich der freigesetzten Cu-Konzentration (kumulativ) unterschiedlicher Cu-Kompositschichten

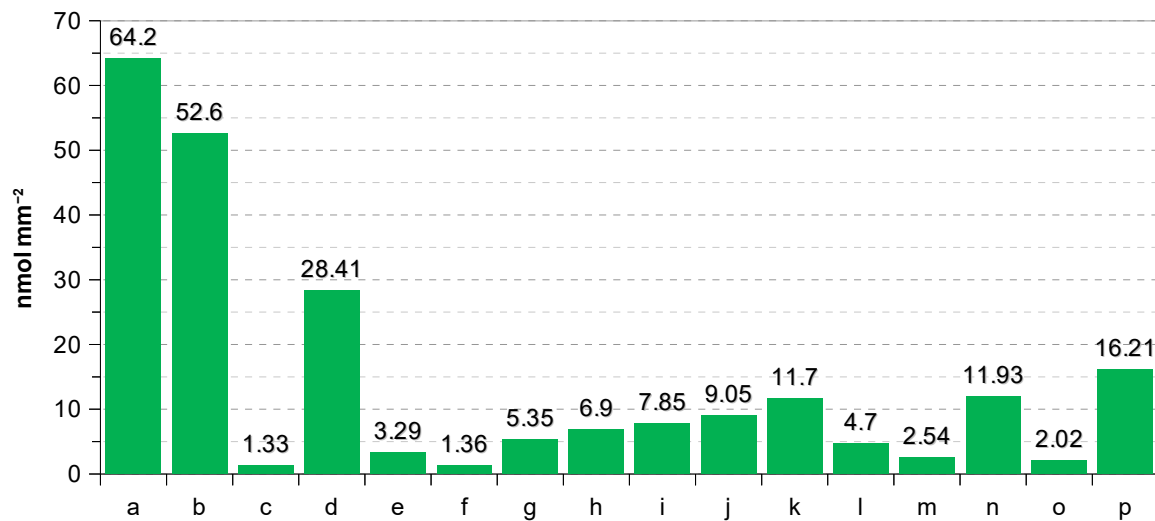


Abb. 5.5: Vergleich der flächenbezogenen und volumenbereinigten Cu-Freisetzung (kumulativ) unterschiedlicher Cu-Kompositschichten nach 24 h bzw. 14 d

Legende:

Schichten aus dieser Arbeit (RINGER-Lsg.)

a: Cu	24 h
b: a-C:H:Cu _{0.63}	24 h
c: a-C:H:Cu _{0.16}	24 h
d: a-C:H:Cu _{0.63B}	14 d
e: a-C:H:Cu _{0.9B1}	14 d
f: a-C:H:Cu _{0.9B2}	14 d

Schichten aus Prinz (PBS) ^[66]

g: PeO-gCu	24 h
h: TiN-sCu	24 h
i: CaP-cCuP	24 h
j: äCaP-cCup	24 h
k: Cu-Ronde	24 h

Schichten aus Stranak et al. (DMEM) ^[98]

l: top-layer	24 h
m: bottom-layer	24 h
n: dual-layer	24 h

Schichten aus Stranak et al. (DMEM) ^[97]

o: DC-MS	24 h
p: dual-HiPIMS	24 h

5.3 Sterilisation des entwickelten Schichtsystems

Mikroschrauben sind Medizinprodukte der Klasse IIb und werden von den meisten Herstellern unsteril ausgeliefert. Die Mikroschraubentrays werden für gewöhnlich vor der Operation in einem Reinigungs- und Desinfektionsautomat (RDG) einer chemischen, mechanischen und thermischen Behandlung unterzogen. Die alkalischen Reinigungs- und Desinfektionslösungen führen zu Oberflächenbeschädigungen (Schädigung der Oxidschicht) und einer Änderung der mechanischen Eigenschaften von metallischen Substraten. Daher ist in den letzten Jahren ein zunehmender Übergang von unsteril zu steril gelieferten Mikroschrauben zu beobachten. Bei der Wahl des falschen Sterilisationsverfahrens kann es zu Veränderungen des Werkstoffgefüges, der Oberflächen- und Volumeneigenschaften sowie der Bauteilform kommen. Bisher finden sich in der Literatur keine Studien zum Einfluss von Sterilisationsverfahren auf die Eigenschaften von DLC- und MeDLC-Beschichtungen. Ein Grund dafür kann sein, dass DLC-Schichten als chemisch inert und thermisch stabil gelten. Dennoch soll in diesem Abschnitt eine kurze Diskussion dieser Thematik geführt werden.

Generell gelten alle Verfahren als geeignet für unbeschichtete Metall- und Keramikimplantate. Volumenverfahren, wie ionisierende Strahlung, werden aufgrund des aufwendigen Strahlenschutzes im klinischen Bereich nicht verwendet. Sie bietet in der Lohnsterilisation und in der großindustriellen Implantatherstellung jedoch viele Vorteile, unter anderem:

- Sterilisation des Produktes in der Endverpackung (keine Kontaminierung durch nachfolgende Verpackungsschritte)
- keine Temperaturerhöhung des Produktes (temperatursensible oder tiefgefrorene Produkte können sterilisiert werden)
- sofortige Verfügbarkeit nach der Sterilisation (keine Kapitalbindung)
- die parametrische Freigabe des Produktes erfolgt anhand eines Dosiszertifikats anstelle von Sterilitätsprüfungen

Der Einfluss ionisierender Strahlung auf DLC ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Denkbar wäre je nach Strahlendosis eine Änderung der sp^2/sp^3 -Anteile sowie eine Veränderung der freien Bindungsstellen durch Abspaltung von H und atomare Umlagerungsprozesse.

Generell findet die Sterilisation im klinischen Bereich in einer gesättigten Dampfatmosfera statt. Dabei kondensiert der Dampf auf dem Sterilgut und überträgt so seine Wärme. Dies kann bei den a-C:H:Cu-Schichten zu einer Veränderung der Oberfläche und teilweisen Auswaschung von Cu führen. Des Weiteren kann die erhöhte Temperatur von (120 ... 140) °C zu einer Agglomeration der Cu-Nanopartikel führen und somit deren Partikelgrößenverteilung merklich verändern.

Bei der Heißluftsterilisation wird das Sterilgut mit heißer Luft von (160 ... 180) °C und ohne Feuchtigkeit behandelt. Sie ist daher für thermolabile Materialien wenig geeignet. Das Substrat aus Ti6Al4V kann ca. 400 °C ausgesetzt werden, ohne dass es zu Gefügeveränderungen kommt. Bei der a-C:H:Cu-Schicht kann es jedoch wie beim Sattdampfverfahren zu einer Agglomeration der Cu-Nanopartikel kommen. Ein Auswaschen der Nanopartikel wird jedoch nicht stattfinden.

Die Gassterilisation mit Ethylenoxid (EtO) findet bei Normaldruck und Temperaturen von (40 ... 50) °C statt, weshalb es sich auch für thermolabile Materialien eignet. Durch die geringe Behandlungstemperatur wird es zu keiner Veränderung der Morphologie der a-C:H:Cu-Schichten kommen. In einem weiteren Gasdiffusionsverfahren wird Formaldehyd-Dampf genutzt. Die Sterilisationstemperatur ist mit (60 ... 75) °C ebenfalls niedrig. Jedoch ist im Anschluss ein Spülen des Sterilgutes mit Wasser notwendig, um auf den Oberflächen zurückgebliebenes Formaldehyd vollständig zu entfernen. Dabei kann es ebenfalls zu einem Ausspülen von Cu-Nanopartikel und einer Oberflächenveränderung kommen.

Seit den letzten Jahrzehnten wird der Einsatz von Plasmen zur Sterilisation untersucht. Ein weitgehend etabliertes Verfahren ist die H₂O₂-Mikrowellenplasmasterilisation. Dabei wird das Sterilgut zunächst im Vakuum mit H₂O₂ bedampft. Durch ein Plasma wird dieses in Radikale, wie Hydroxyl und Hydroperoxyl, gespalten, die reaktionsfähig mit den meisten essenziellen Molekülen eines Stoffwechsels lebender Zellen sind (*metabolic burst*). Anschließend wird H₂O₂ durch ein Plasma rückstandsfrei in Form von O₂ und H₂O entfernt. Dieses Verfahren zeichnet sich ebenfalls durch die niedrige Prozesstemperatur von (45 ... 55) °C aus. Es ist daher nicht zu erwarten, dass es zu strukturellen Veränderungen in den a-C:H:Cu-Schichten kommt. Durch den Kontakt mit H₂O₂ bzw. den Hydroxyl- und Hydroperoxyl-Radikalen werden jedoch die Oberflächeneigenschaften, wie Benetzbarkeit der Beschichtung, verändert.

Weitere Untersuchungen zu Plasmasterilisationsverfahren beschäftigen sich mit dem Einsatz von Plasmen in verschiedenen Atmosphären (O₂, N₂, He, Ne, Xe, Ar) ^[327]. Dabei werden zwischen O₂ und den Inertgasen unterschiedliche Wirkmechanismen beobachtet, wobei deren genaue Aufklärung weitergehender Forschung bedarf. Die wesentlichen sterilisierenden Wirkmechanismen in O₂-Plasmen sind UV-Strahlung ^[328], sowie Reaktionen mit freien Radikalen. Dabei werden bei der Sterilisation folgende drei Wirkphasen unterschieden:

1. Phase: Zerstörung des Genmaterials in Mikroorganismen durch UV-Strahlung
2. Phase: Erosion durch intrinsische Photodesorption durch UV-Strahlung
3. Phase: Ätzung der Zellwand von Mikroorganismen durch Radikale

Durch die Plasmabehandlung können die Oberflächeneigenschaften von DLC verändert werden. So führt ein O₂-Plasma nachweislich zu einer Veränderung der freien Oberflächenenergie ^[329].

6 Zusammenfassung

Periimplantäre Infektionen führen beim Einsatz von lasttragenden Implantaten zu einem Verlust von kortikalem Knochengewebe. Mit fortschreitendem Krankheitsverlauf kommt es zu einer septischen Lockerung des Implantates und letztendlich zum Implantatverlust. Zur Vermeidung einer Periimplantitis als Folge der Biofilmbildung auf der Implantatoberfläche kann diese mit einer antibakteriellen Beschichtung versehen werden. Ein solches Schichtmaterial stellen unter anderem metallbeladene amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H:Me) dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Deposition eines nanokonfigurierten Schichtsystems basierend auf Cu-beladenen amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H:Cu) auf polierten Ti6Al4V-Substraten mittels plasmaunterstützter Vakuumbeschichtungsverfahren (PVD, PECVD) untersucht. Der Fokus lag neben der Prozessentwicklung auf der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Schichtsysteme mittels dem Nanoindentationsverfahren mit einer BERKOVICH-Spitze. Des Weiteren wurden Nanokratztests und Biegeversuche durchgeführt, um die Haftfestigkeit der Schichtsysteme quantitativ und qualitativ zu bewerten. Die Schichtmorphologie wurde im RTE-M und die Cu Nanopartikel mittels Röntgenbeugung untersucht. Zusätzlich wurden relevante Oberflächeneigenschaften, wie Rauheit und der Kontaktwinkel von RINGER-Lösung, bestimmt. Den Abschluss bildeten Untersuchungen zur Bestimmung der Freisetzungskinetik von antibakteriell wirkenden Cu-Ionen aus den a-C:H:Cu-Schichten in RINGER-Lösung und der Möglichkeiten zu deren Kontrolle.

Da direkt auf das Ti6Al4V-Substrat abgeschiedene a-C:H- und a-C:H:Cu-Schichten eine geringe Haftfestigkeit aufgrund geringer chemischer Bindungen und hoher intrinsischer Schichtspannungen aufwiesen, wurde zunächst die Deposition einer geeigneten Haftschiicht untersucht. Da das Substrat hauptsächlich aus Titan besteht wurde diese zur Vermeidung von oralem Galvanismus als chemisch gradierte und auf Ti basierende Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschiicht mit darauf liegender a-C:H-Diffusionsbarriereschicht realisiert. Die a-C:H-Barriereschicht soll das Ausdiffundieren von zytotoxischen Metallionen aus metallischen Implantatmaterialien verhindern.

Zur Deposition der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Haftschiicht wurde ein reaktiver DC-Magnetronsputterprozess (Ti-Target in Ar/C₂H₂-Atmosphäre) und zur Deposition der a-C:H-Barriereschicht ein Magnetron-PECVD-Prozess (C₂H₂) genutzt. Es wurde der Einfluss des C₂H₂-Partialdrucks und der DC-Leistungsdichte im DC-Magnetronsputterprozess sowie der Einfluss des Prozessdrucks und der Substratbiasspannung im Magnetron-PECVD-Prozess auf die Haftfestigkeit des Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H-Schichtsystems untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine hohe Schichtdicke der Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti-Schicht sowie ein chemisch und strukturell gradierter Übergang von Ti zu a-C:H die Haftfestigkeit erheblich erhöht. Ein geringer Prozessdruck von 0.7 Pa sowie eine Substratbiasspannung von -1 kV während der a-C:H-Deposition im Magnetron-PECVD-Prozess

führen zu einer möglichst hohen Haftfestigkeit. Während der Depositionsprozesse kam es zu einer Aufheizung des Substrates auf max. 135 °C. Anhand dieser Ergebnisse wurde das Haftschiichtsystem optimiert und im Anschluss die Deposition der a-C:H:Cu-Schicht untersucht.

Dazu wurde ein RF-PVD/PECVD-Hybridprozess genutzt, bei dem die a-C:H-Matrix aus der Gasphase (C_2H_2) synthetisiert wird (PECVD) während das Cu durch Kathodenzerstäubung eines Cu-Targets in diese eingebaut wird (PVD). Der Cu-Stoffmengenanteil (X_{Cu}) in den a-C:H:Cu-Schichten kann durch Variation von RF-Leistungsdichte und C_2H_2 -Partialdruck definiert eingestellt werden. Das Cu liegt in Form von homogen verteilten Nanopartikeln in der a-C:H-Matrix vor. Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, dass die Nanopartikel trotz gewisser Anteile an Sauerstoff ($X_O < 11\%$) hauptsächlich als elementares Cu vorliegen. Beträgt $X_{Cu} > 90\%$ und wird während der Deposition der a-C:H:Cu-Schichten eine Substratbiasspannung von -50 V verwendet, ändert sich die Morphologie zu kolumnar gewachsenen Cu-Nanostäben. Es wurde eine lineare Korrelation zwischen X_{Cu} und der Mikrohärtigkeit der a-C:H:Cu-Schichten ermittelt. Mikrohärtigkeit und Strukturmodul wurden durch die Cu-Nanopartikel merklich reduziert. Dieser Schwächung der a-C:H-Matrix kann durch eine Substratbiasspannung von -50 V entgegengewirkt werden.

Aufgrund des Antibindungscharakters zwischen Cu und C zeigten die a-C:H:Cu-Schichten eine schwache Kohäsion verbunden mit einer geringen Adhäsion zum $Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H$ -Schichtsystem. In Nanokratzttests kam es bei geringen kritischen Lasten von (40 ... 50) mN zu großflächigen Abplatzungen. Mittels spektraler Analyse des Prozessplasmas (OES) wurde gezeigt, dass dies an einem prozessbedingt hohen X_{Cu} im Grenzflächenbereich zwischen a-C:H- und a-C:H:Cu-Schicht liegt. Mittels der OES-Messungen während des Hybridprozesses wurden zudem Erkenntnisse zum Verlauf der Targetverschmutzung und dem Einfluss der unterschiedlichen Prozessparameter auf X_{Cu} im Prozessplasma und damit in den a-C:H:Cu-Schichten gewonnen. Dadurch war es möglich, X_{Cu} in den Schichten über den Schichtquerschnitt gezielt einzustellen. Es wurden in dieser Arbeit zwei Verfahren vorgestellt, mit denen X_{Cu} im für die Haftfestigkeit kritischen Grenzflächenbereich gezielt verringert wird. Dies führt zu einer Erhöhung der kritischen Lasten je nach X_{Cu} und U_{Sub} auf $L_c = (75 \dots 300)\text{ mN}$. Eine Substratbiasspannung von -50 V zeigte ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Kratz- und Haftfestigkeit der a-C:H:Cu-Schichten. 3-Punkt-Biegeversuche mit einem Biegeradius von 32 mm bis 2 mm zeigten kein Abplatzen des $Ti/Ti_xC_y/a-C:H:Ti/a-C:H/a-C:H:Cu$ -Schichtsystems. Es kommt jedoch abhängig von den mechanischen Schichteigenschaften zur Segmentierung der Schichten.

Zur Untersuchung der Freisetzungskinetik der Cu^{2+} -Ionen in RINGER-Lösung wurde die anodische Inversvoltammetrie genutzt. Es wurde gezeigt, dass die Freisetzungskinetik der Cu-Ionen aus den a-C:H:Cu-Schichten in das Freisetzungsmittel durch X_{Cu} und die Dicke einer zusätzlichen a-C:H-Diffusionsbarriereschicht kontrolliert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering*, **2002**, 129–281.
- [2] J. Robertson, "Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications", *phys. stat. sol. (a)*, **2008**, 205, 2233–2244.
- [3] S. Neuville, A. Matthews, "A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications", *Thin Solid Films*, **2007**, 515, 6619–6653.
- [4] A. Grill, V. Patel, "Tribological properties of diamond-like carbon and related materials", *Diamond and Related Materials*, **1993**, 2, 597–605.
- [5] C. Strondl, N. M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson, G. J. van der Kolk, "Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings", *Surface and Coatings Technology*, **2003**, 162, 288–293.
- [6] R. Hauert, R. Gamp, U. Müller, A. Schroeder, J. Blum et al., "Surface analysis and bioreactions on silver-containing amorphous hydrogenated carbon films", *Polymer Reprints*, **1997**, 38.
- [7] F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel et al., "A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization", *J Mater Sci: Mater Med*, **2005**, 16, 883–888.
- [8] J. F. Lutkenhaus, "Role of a Major Outer Membrane Protein in Escherichia coli", *Journal of Bacteriology*, **1977**, 131, 631–637.
- [9] M. J. Domek, J. E. Robbins, M. E. Anderson, G. A. McFeters, "Metabolism of Escherichia coli injured by copper", *Canadian journal of microbiology*, **1987**, 33, 57–62.
- [10] E. C. Moraes, S. M. Keyse, M. Pidoux, R. M. Tyrrell, "The spectrum of mutations generated by passage of a hydrogen peroxide damaged shuffle vector lid hh li h plasmid through a mammalian host", *Nucleic Acids Research*, **1989**, 17, 8301–8312.
- [11] X. Z. Li, H. Nikaido, K. E. Williams, "Silver-resistant mutants of Escherichia coli display active efflux of Ag⁺ and are deficient in porins", *Journal of Bacteriology*, **1997**, 179, 6127–6132.
- [12] S. Puig, D. J. Thiele, "Molecular mechanisms of copper uptake and distribution", *Current Opinion in Chemical Biology*, **2002**, 171–180.
- [13] C. Manzl, J. Enrich, H. Ebner, R. Dallinger, G. Krumschnabel, "Copper-induced formation of reactive oxygen species causes cell death and disruption of calcium homeostasis in trout hepatocytes", *Toxicology*, **2004**, 196, 57–64.
- [14] K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida, "Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions", *Dental Materials*, **2000**, 452–455.
- [15] C.-N. Lok, C.-M. Ho, R. Chen, Q.-Y. He, W.-Y. Yu et al., "Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles", *Journal of proteome research*, **2006**, 916–924.
- [16] J. H. Hsieh, T. H. Yeh, C. Li, C. H. Chiu, C. T. Huang, "Antibacterial properties of TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films", *Vacuum*, **2013**, 87, 160–163.
- [17] D. Batory, Reczulska, Malgorzata Czerniak –, L. Kolodziejczyk, W. Szymanski, "Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI316L", *Applied Surface Science*, **2013**, 275, 303–310.
- [18] R. Kanomi, "Mini-implant for orthodontic anchorage", *J. Clin. Orthod.*, **1997**, 31, 763–767.
- [19] T. G. Kwon, Y. Mori, K. Minami, S. H. Lee, M. Sakuda, "Stability of simultaneous maxillary and mandibular osteotomy for treatment of class III malocclusion: an analysis of three-dimensional ce-

- phalograms", *Journal of cranio-maxillo-facial surgery : official publication of the European Association for Cranio-Maxillo-Facial Surgery*, **2000**, 28, 272–277.
- [20] S. H. Kyung, J. H. Choi, Y. C. Park, "Miniscrew anchorage used to protract lower second molars into first molar extraction sites", *J. Clin. Orthod.*, **2003**, 37, 575–579.
- [21] U. Fritz, P. Diedrich, G. Kinzinger, M. Al-Said, "The anchorage quality of mini-implants towards translatory and extrusive forces", *Journal of orofacial orthopedics = Fortschritte der Kieferorthopädie : Organ/official journal Deutsche Gesellschaft für Kieferorthopädie*, **2003**, 64, 293–304.
- [22] B. Wilmes, C. Rademacher, G. Olthoff, D. Drescher, "Parameters affecting primary stability of orthodontic mini-implants", *Journal of orofacial orthopedics = Fortschritte der Kieferorthopädie : Organ/official journal Deutsche Gesellschaft für Kieferorthopädie*, **2006**, 67, 162–174.
- [23] A. Wichelhaus, T. Eichenberg, "Kieferorthopädie, Therapie", Thieme, Stuttgart [u.a.], **2013**.
- [24] A. Wennerberg, T. Albrektsson, "On implant surfaces - A review of current knowledge and opinions", *The International journal of oral & maxillofacial implants*, **2010**, 25, 63–74.
- [25] T.-T. Lai, M.-H. Chen, "Factors affecting the clinical success of orthodontic anchorage: Experience with 266 temporary anchorage devices", *Journal of Dental Sciences*, **2014**, 9, 49–55.
- [26] S. Miyawaki, I. Koyama, M. Inoue, K. Mishima, T. Sugahara et al., "Factors associated with the stability of titanium screws placed in the posterior region for orthodontic anchorage", *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, **2003**, 124, 373–378.
- [27] L. S. Morais, G. G. Serra, C. A. Muller, L. R. Andrade, E. F. A. Palermo et al., "Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: immediate loading and metal ion release", *Acta biomaterialia*, **2007**, 3, 331–339.
- [28] H.-S. Park, S.-H. Jeong, O.-W. Kwon, "Factors affecting the clinical success of screw implants used as orthodontic anchorage", *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, **2006**, 130, 18–25.
- [29] S. Kuroda, Y. Sugawara, T. Deguchi, H.-M. Kyung, T. Takano-Yamamoto, "Clinical use of miniscrew implants as orthodontic anchorage: success rates and postoperative discomfort", *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, **2007**, 131, 9–15.
- [30] Z. Wang, Y. Shen, M. Haapasalo, "Dental materials with antibiofilm properties", *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, **2014**, 30, 16.
- [31] M. C. Sánchez, A. Llama-Palacios, E. Fernández, E. Figuero, M. J. Marín et al., "An in vitro biofilm model associated to dental implants: structural and quantitative analysis of in vitro biofilm formation on different dental implant surfaces", *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, **2014**, 30, 1161–1171.
- [32] S. D'Ercole, A. Piattelli, G. Marzo, A. Scarano, D. Tripodi, "Influence of bacterial colonization of the healing screws on peri-implant tissue", *Journal of Dental Sciences*, **2013**, 8, 109–114.
- [33] G. Dearnaley, J. H. Arps, "Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review", *Surface and Coatings Technology*, **2005**, 200, 2518–2524.
- [34] J. N. O. Freire, Silva, Nelson R F A, J. N. Gil, R. S. Magini, P. G. Coelho, "Histomorphologic and histomophometric evaluation of immediately and early loaded mini-implants for orthodontic anchorage", *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, **2007**, 131, 704.

- [35] B.G. Maino, P. Mura, J. Bednar, "Miniscrew implants - The Spider Screw anchorage system", *Seminars in Orthodontics*, **2005**, 11, 40–46.
- [36] B. Melsen, N. P. Lang, "Biological reactions of alveolar bone to orthodontic loading of oral implants", *Clin Oral Implants Res*, **2001**, 12, 144–152.
- [37] G. De Pauw, L. Dermau, H. De Bruyn, C. Johansson, "Stability of implants as anchorage for orthopedic traction", *The Angle orthodontist*, **1999**, 69, 401–407.
- [38] J. C.-Y. Lin, E. J.-W. Liou, "A New Bone Screw for Orthodontic Anchorage", **2003**, 37.
- [39] M. Dalstra, P. Cattaneo, B. Melsen, "Load transfer of miniscrew for orthodontic anchorage", *Orthodontics*, **2004**, 1, 53–62.
- [40] A. Büchter, D. Wiechmann, S. Koerdt, H. P. Wiesmann, J. Piffko et al., "Load-related implant reaction of mini-implants used for orthodontic anchorage", *Clinical oral implants research*, **2005**, 16, 473–479.
- [41] M. Motoyoshi, M. Hirabayashi, M. Uemura, N. Shimizu, "Recommended placement torque when tightening an orthodontic mini-implant", *Clinical oral implants research*, **2006**, 17, 109–114.
- [42] B. Wilmes, S. Ottenstreuer, Y.-Y. Su, D. Drescher, "Impact of implant design on primary stability of orthodontic mini-implants", *Journal of orofacial orthopedics = Fortschritte der Kieferorthopädie : Organ/official journal Deutsche Gesellschaft für Kieferorthopädie*, **2008**, 69, 42–50.
- [43] A. G. Crismani, M. H. Bertl, A. G. Celar, H.-P. Bantleon, C. J. Burstone, "Miniscrews in orthodontic treatment - Review and analysis of published clinical trials", *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, **2010**, 137, 108–113.
- [44] D. Dalessandri, S. Salgarello, M. Dalessandri, E. Lazzaroni, M. Piancino et al., "Determinants for success rates of temporary anchorage devices in orthodontics - A meta-analysis (n 50)", *European journal of orthodontics*, **2014**, 36, 303–313.
- [45] A. C. Cunha, A. M. A. da Veiga, D. Masterson, C. T. Mattos, L. I. Nojima et al., "How do geometry-related parameters influence the clinical performance of orthodontic mini-implants? A systematic review and meta-analysis", *International journal of oral and maxillofacial surgery*, **2017**, 46, 1539–1551.
- [46] E. Y. Suzuki, B. Suzuki, "Placement and removal torque values of orthodontic miniscrew implants", *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, **2011**, 139, 669–678.
- [47] S. Kuroda, E. Tanaka, "Risks and complications of miniscrew anchorage in clinical orthodontics", *Japanese Dental Science Review*, **2014**, 50, 79–85.
- [48] A. Mohammadi, A. Zarghami, A. H. Sadrhaghighi, "The effect of mini-implant design on peri-implantitis and pain level after insertion in orthodontic treatment: a prospective clinical study", *J. Periodontology Implant Dent.*, **2016**, 8, 55–59.
- [49] E. Pepelassi, C. Rahiotis, E. Peponi, A. Kakaboura, I. Vrotsos, "Effectiveness of an in-office arginine-calcium carbonate paste on dentine hypersensitivity in periodontitis patients - A double-blind, randomized controlled trial", *Journal of clinical periodontology*, **2015**, 42, 37–45.
- [50] Larry L. Hench, June Wilson, "An introduction to bioceramics" *2nd Edition*, 2. Aufl., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- [51] E. Wintermantel, S.-W. Ha, "Medizintechnik", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [52] Carl Wilhelm von Nägeli, "Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen", *Neue Denkschriften der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft*, **1893**, 33, 1–51.

- [53] T. D. Rae, P. J. Schmidt, R. A. Pufahl, V. C. Culotta, T. V. O'Halloran, "Undetectable Intracellular Free Copper: The Requirement of a Copper Chaperone for Superoxide Dismutase", *Science*, **1999**, 284, 805–808.
- [54] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria", *Journal of colloid and interface science*, **2004**, 275, 177–182.
- [55] Y. Yoshida, S. Furuta, E. Niki, "Effects of metal chelating agents on the oxidation of lipids induced by copper and iron", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism*, **1993**, 1210, 81–88.
- [56] R. L. Davies, S. F. Etris, "The development and functions of silver in water purification and disease control", *Catalysis Today*, **1997**, 36, 107–114.
- [57] L. Macomber, J. A. Imlay, "The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **2009**, 106, 8344–8349.
- [58] G. Steindl, "Antimicrobial Effect of Copper on Multidrug-resistant Bacteria".
- [59] V. J. Harwood, A. S. Gordon, "Regulation of Extracellular Copper-Binding Proteins in Copper-Resistant and Copper-Sensitive Mutants of *Vibrio alginolyticus*", *Applied and Environmental Microbiology*, **1994**, 60, 1749–1753.
- [60] C. Baker-Austin, M. Dopson, "Life in acid: pH homeostasis in acidophiles", *Trends in Microbiology*, **2007**, 15, 165–171.
- [61] F. W. Outten, "Transcriptional Activation of an *Escherichia coli* Copper Efflux Regulon by the Chromosomal MerR Homologue, CueR", *Journal of Biological Chemistry*, **2000**, 275, 31024–31029.
- [62] S. Zulfiqar, A. R. Shakoori, "Molecular characterization, metal uptake and copper induced transcriptional activation of efflux determinants in copper resistant isolates of *Klebsiella pneumoniae*", *Gene*, **2012**, 510, 32–38.
- [63] C.-C. Su, F. Long, M. T. Zimmermann, K. R. Rajashankar, R. L. Jernigan et al., "Crystal structure of the CusBA heavy-metal efflux complex of *Escherichia coli*", *Nature*, **2011**, 470, 558–562.
- [64] S. Franke, G. Grass, C. Rensing, D. H. Nies, "Molecular Analysis of the Copper-Transporting Efflux System CusCFBA of *Escherichia coli*", *Journal of Bacteriology*, **2003**, 185, 3804–3812.
- [65] C. Rensing, G. Grass, "*Escherichia coli* mechanisms of copper homeostasis in a changing environment", *FEMS Microbiology Reviews*, **2003**, 27, 197–213.
- [66] C. Prinz, "Antibakterielle Optimierung von Implantatoberflächen", *Dissertation*, Universität Rostock, **2010**.
- [67] I. Burghardt, F. Lüthen, C. Prinz, B. Kreikemeyer, C. Zietz et al., "A dual function of copper in designing regenerative implants", *Biomaterials*, **2015**, 44, 36–44.
- [68] P. M. Galetti, J. W. Boretos, "Report on the Consensus Development Conference on "Clinical Applications of Biomaterials," 1-3 November 1983", *Journal of Biomedical Materials Research*, **1983**, 17, 539–555.
- [69] VDI, "Richtlinie 5701 "Biomaterialien in der Medizin"", **2016**.
- [70] W. O. Sherman, "Vanadium steel bone plates and screws", *J. Surg. Gynecol. Obstet.*, **1912**, 14, 629.
- [71] C. G. Fink, J. S. Smatko, "Bone Fixation and the Corrosion Resistance of Stainless Steels to the Fluids of the Human Body", *J. Electrochem. Soc.*, **1948**, 94, 271–277.
- [72] M. Niinomi, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", *Materials Science and Engineering: A*, **1998**, 243, 231–236.

- [73] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review", *Biomaterials*, **2006**, 27, 1728–1734.
- [74] L. Mao, L. Shen, J. Chen, X. Zhang, M. Kwak et al., "A promising biodegradable magnesium alloy suitable for clinical vascular stent application", *Scientific reports*, **2017**, 7, 46343.
- [75] R. Köster, Di. Vieluf, M. Kiehn, M. Sommerauer, J. Kähler et al., "Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis", *The Lancet*, **2000**, 356, 1895–1897.
- [76] International Agency for Research on Cancer, "Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans - Chromium, Nickel and Welding", Lyon, France, **1990**.
- [77] C.-M. Chan, S. Trigwell, T. Duerig, "Oxidation of an NiTi alloy", *Surface and Interface Analysis*, **1990**, 15, 349–354.
- [78] Y.-Y. Chang, H.-L. Huang, Y.-C. Chen, J.-C. Weng, C.-H. Lai, "Characterization and antibacterial performance of ZrNO–Ag coatings", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 231, 224–228.
- [79] D. Batory, J. Gorzedowski, B. Rajchel, W. Szymanski, L. Kolodziejczyk, "Silver implanted diamond-like carbon coatings", *Vacuum*, **2014**, 110, 78–86.
- [80] Y.-H. Chan, C.-F. Huang, K.-L. Ou, P.-W. Peng, "Mechanical properties and antibacterial activity of copper doped diamond-like carbon films", *Surface and Coatings Technology*, **2011**, 206, 1037–1040.
- [81] R. Hatada, S. Flege, A. Bobrich, W. Ensinger, C. Dietz et al., "Preparation of Ag-containing diamond-like carbon films on the interior surface of tubes by a combined method of plasma source ion implantation and DC sputtering", *Applied Surface Science*, **2014**, 310, 257–261.
- [82] K. Baba, R. Hatada, "Deposition and characterization of Ti- and W-containing diamond-like carbon films by plasma source ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, **2003**, 169-170, 287–290.
- [83] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, "Preparation and Properties of Ag-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Plasma Source Ion Implantation", *Advances in Materials Science and Engineering*, **2012**, 2012, 1–5.
- [84] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, Y. Shibata et al., "Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation", *Vacuum*, **2013**, 89, 179–184.
- [85] J. Osés, J. F. Palacio, S. Kulkarni, A. Medrano, J. A. García et al., "Antibacterial PVD coatings doped with silver by ion implantation", *Applied Surface Science*, **2014**, 310, 56–61.
- [86] Japan Standards Association (JSA), "JIS Z 2801: Antibacterial products -- Test for antibacterial activity and efficacy".
- [87] I. V. Sukhorukova, A. N. Sheveyko, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, N. Y. Anisimova, N. A. Gloushankova et al., "Two approaches to form antibacterial surface: Doping with bactericidal element and drug loading", *Applied Surface Science*, **2015**, 330, 339–350.
- [88] H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, J.-C. Weng, Y.-C. Chen, C.-H. Lai et al., "Anti-bacterial performance of Zirconia coatings on Titanium implants", *Thin Solid Films*, **2013**, 528, 151–156.
- [89] H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, Y.-C. Chen, C.-H. Lai, M. Y.C. Chen, "Cytocompatibility and antibacterial properties of zirconia coatings with different silver contents on titanium", *Thin Solid Films*, **2013**, 549, 108–116.
- [90] M.-Y. Tsai, M.-S. Huang, L.-K. Chen, Y.-D. Shen, M.-H. Lin et al., "Surface properties of copper-incorporated diamond-like carbon films deposited by hybrid magnetron sputtering", *Ceramics International*, **2013**, 39, 8335–8340.
- [91] A. Ewald, S. K. Glückermann, R. Thull, U. Gbureck, "Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium", *Biomedical engineering online*, **2006**, 5, 22.

- [92] H. Wang, X. Shu, M. Guo, Di Huang, Z. Li et al., "Structural, tribological and antibacterial activities of Ti–Cu–N hard coatings prepared by plasma surface alloying technique", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 235, 235–240.
- [93] Z. Xu, X. Liu, P. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang et al., "Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, **2007**, 201, 4822–4825.
- [94] K. Jamuna-Thevi, S. A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab, M.R.M. Toff, "Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostuctured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering", *Vacuum*, **2011**, 86, 235–241.
- [95] D.-H. Song, S.-H. Uhm, S.-B. Lee, J.-G. Han, K.-N. Kim, "Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 7079–7085.
- [96] V. Stranak, H. Wulff, R. Bogdanowicz, S. Drache, Z. Hubicka et al., "Growth and properties of Ti-Cu films with respect to plasma parameters in dual-magnetron sputtering discharges", *Eur. Phys. J. D*, **2011**, 64, 427–435.
- [97] V. Stranak, H. Wulff, H. Rebl, C. Zietz, K. Arndt et al., "Deposition of thin titanium–copper films with antimicrobial effect by advanced magnetron sputtering methods", *Materials Science and Engineering: C*, **2011**, 31, 1512–1519.
- [98] V. Stranak, H. Wulff, P. Ksirova, C. Zietz, S. Drache et al., "Ionized vapor deposition of antimicrobial Ti–Cu films with controlled copper release", *Thin Solid Films*, **2014**, 550, 389–394.
- [99] V. Stranak, M. Cada, Z. Hubicka, M. Tichy, R. Hippler, "Time-resolved investigation of dual high power impulse magnetron sputtering with closed magnetic field during deposition of Ti–Cu thin films", *J. Appl. Phys.*, **2010**, 108, 43305.
- [100] N. M. Chekan, N. M. Beliauski, V. V. Akulich, L. V. Pozdniak, E. K. Sergeeva et al., "Biological activity of silver-doped DLC films", *Diamond and Related Materials*, **2009**, 18, 1006–1009.
- [101] Y. X. Leng, J. Y. Chen, P. Yang, H. Sun, G. J. Wan et al., "Mechanical properties and platelet adhesion behavior of diamond-like carbon films synthesized by pulsed vacuum arc plasma deposition", *Surface Science*, **2003**, 531, 177–184.
- [102] A. Daniel, C. Le Pen, C. Archambeau, F. Reniers, "Use of a PECVD–PVD process for the deposition of copper containing organosilicon thin films on steel", *Applied Surface Science*, **2009**, 256, S82–S85.
- [103] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Doré, Renaud, François N. R. et al., "CVD Elaboration of Nanostructured TiO₂ -Ag Thin Films with Efficient Antibacterial Properties", *Chem. Vap. Deposition*, **2010**, 16, 35–41.
- [104] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Doré, F.N.R. Renaud et al., "DLI-CVD of TiO₂–Cu antibacterial thin films: Growth and characterization", *Surface and Coatings Technology*, **2009**, 204, 887–892.
- [105] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus et al., "Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion", *Applied Surface Science*, **2009**, 256, S35–S39.
- [106] S. Zanna, C. Saulou, M. Mercier-Bonin, B. Despax, P. Raynaud et al., "Ageing of plasma-mediated coatings with embedded silver nanoparticles on stainless steel: An XPS and ToF-SIMS investigation", *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 6499–6505.
- [107] W. Chen, Y. Liu, H. S. Courtney, M. Bettenga, C. M. Agrawal et al., "In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating", *Biomaterials*, **2006**, 27, 5512–5517.

- [108] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", *Composites Science and Technology*, **2001**, 61, 1189–1224.
- [109] S. K. Jaganathan, E. Supriyanto, S. Murugesan, A. Balaji, M. K. Asokan, "Biomaterials in cardiovascular research: applications and clinical implications", *BioMed research international*, **2014**, 2014, 459465.
- [110] M. J. Yaszemski, "Tissue engineering and novel delivery systems", Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [111] Springer-Verlag, "Biomaterials", *Electron Microscopy of Polymers*, **2008**, 429–443.
- [112] S. M. Kurtz, J. N. Devine, "PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants", *Biomaterials*, **2007**, 28, 4845–4869.
- [113] S. W. Shalaby, R. A. Latour, "Composite biomaterials", *Handbook of Composites*, **1998**, 957–966.
- [114] W. Wang, C. Wang, "Polyurethane for biomedical applications: A review of recent developments", *The design and manufacture of medical devices*, 115–151.
- [115] A. Y. Burke, N. Hasirc, "Polyurethanes in Biomedical Applications", *Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissues*, **2004**, 83–101.
- [116] K. N. Pandiyaraj, J. Heeg, C. Mewes, M. Wienecke, T. Barfels et al., "Investigation on Surface and Biological Properties of Silver Containing Diamond Like Carbon Films on Polyethylene Terephthalate Film Surface by Hybrid Reactive Sputtering Method", *KEM*, **2012**, 521, 191–205.
- [117] D. Hegemann, M. M. Hossain, D. J. Balazs, "Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces", *Progress in Organic Coatings*, **2007**, 58, 237–240.
- [118] D. J. Balazs, M. M. Hossain, E. Brombacher, G. Fortunato, E. Körner et al., "Multi-Functional Nanocomposite Plasma Coatings—Enabling New Applications in Biomaterials", *Plasma Process. Polym.*, **2007**, 4, S380–S385.
- [119] T. P. Martin, "Chemical Vapor Deposition of Antimicrobial Polymer Coatings", *Dissertation*, **2007**.
- [120] P. Favia, M. Vulpio, R. Marino, R. d'Agostino, R. P. Mota et al., "Plasma-Deposition of Ag-Containing Polyethyleneoxide-Like Coatings", *Plasmas and Polymers*, **2000**, 5, 2000.
- [121] L. Chen, Q. Yu, Y. Wang, H. Li, "BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers", *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, **2011**, 27, 1187–1195.
- [122] E. L. Steinberg, E. Rath, A. Schlaifer, O. Chechik, E. Maman et al., "Carbon fiber reinforced PEEK Optima--a composite material biomechanical properties and wear/debris characteristics of CF-PEEK composites for orthopedic trauma implants", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **2013**, 17, 221–228.
- [123] H. B. Skinner, "Composite Technology for Total Hip Arthroplasty", *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **1988**, 235, 224–236.
- [124] S. M. Kurtz, "PEEK biomaterials handbook", William Andrew; Elsevier Science [distributor], Norwich, N.Y., Oxford, **2011**.
- [125] T. M. Wright, D. J. Astion, M. Bansal, C. M. Rimnac, T. Green et al., "Failure of carbon fiber-reinforced polyethylene total knee-replacement components. A report of two cases.", *J. Bone Joint Surg.*, **1988**, 70, 926–932.
- [126] S. Segerström, I. E. Ruyter, "Mechanical and physical properties of carbon-graphite fiber-reinforced polymers intended for implant suprastructures", *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, **2007**, 23, 1150–1156.

- [127] S. L-Y Woo, W. H. Akeson, R. D. Coutts, J. V. Matthews, D. Amiel, "Potential application of graphite fiber and methyl methacrylate resin composites as internal fixation plates", *Journal of Biomedical Materials Research*, **1974**, 8, 321–338.
- [128] S. B. Kim, Y. J. Kim, T. L. Yoon, S. A. Park, I. H. Cho et al., "The characteristics of a hydroxyapatite-chitosan-PMMA bone cement", *Biomaterials*, **2004**, 25, 5715–5723.
- [129] R. Gärtner DE, R. Weck DE, DE102013207989A1, **2013**.
- [130] U. Lembke DE, H.-G. Neumann DE, C. Prinz DE, WO002012076124A2, **2011**.
- [131] U. Lembke DE, H.-G. Neumann DE, C. Prinz DE, DE102010054046B4, **2010**.
- [132] H. Dannong CN, J. Laixin CN, W. Meiyan CN, CN000102886071A, **2011**.
- [133] G. Ziegler DE, H. Gollwitzer DE, P. Heidenau DE, W. Mittelmeier DE, F. Stenzel DE, US7906132 B2, **2011**.
- [134] A. Speitling DE, DE102008008517A1, **2008**.
- [135] J. C. Woong KR, K. H. Seung KR, KR000101158555B1, **2009**.
- [136] L. Gan US, M. L. Scott US, S. C. Jani US, WO002009111307A2, **2009**.
- [137] R. Thull DE, WO002011131536A1, **2011**.
- [138] E. Behrens DE, DE102005015174A1, **2005**.
- [139] M. Ahrens DE, S. Beer CH, U. Schlegel CH, WO002000045724A1, **1999**.
- [140] P. Schaffrath DE, DE102014105972A1, **2014**.
- [141] B. C. Soo US, K. Ting US, Z. Zheng US, WO002013059745A1, **2012**.
- [142] S. J. Heo KR, H. W. Kim KR, J. Y. Koak KR, G. R. Lee KR, KR20020094839 (A), **2001**.
- [143] H. Hayakawa JP, JP2002143185 (A), **2000**.
- [144] G. A. Caputo US, J. Hettinger US, R. Krchnavek US, R. Ostrum US, US020130344123A1, **2013**.
- [145] Y. Abe JP, S. Makihira JP, Y. Mine JP, T. Nakatani JP, H. Nikawa JP et al., WO002010092616A1, **2009**.
- [146] D. Hofmann DE, WO002013156107A1, **2013**.
- [147] J. I. Jeong KR, J. H. YANG KR, Y. H. PARK KR, K. H. Lee KR, KR102009014512A, **2007**.
- [148] J. Helmuth US, H.-J. Scheibe DE, T. Schuelke US, G. L. Woodrough US, WO002007109714A2, **2007**.
- [149] E. Nishimura JP, K. Kobayashi JP, K. Shimoda JP, EP000001772532A1, **2006**.
- [150] G. Dearnaley US, US000005945153A, **1997**.
- [151] H. K. Schmidt US, US000005234724A, **1991**.
- [152] A. Nordholm, M. Nyman, E.-H. Westman, US020100086580A1, **2009**.
- [153] O. Imai, K. Ogata, JP000H10110257A, **1996**.
- [154] H. W. Jacobson US, S. L. Samuels US, M. H. Scholla US, US000005180585A, **1991**.
- [155] J. C. Angus, C. C. Hayman, "Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases", *Articles*, **1988**, 913–921.
- [156] J. C. Phillips, "Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1979**, 34, 153–181.
- [157] A. Grigonis, V. Sablinskas, M. Silinskas, D. Tribandis, "The role of hydrogen in a-C - H films deposited from hexane or acetylene using direct ion beam deposition method", *Vacuum*, **2004**, 75, 261–267.

- [158] A. Baby, C. M. O. Mahony, P. D. Maguire, "Acetylene – Argon Plasmas Measured at a Biased Substrate Electrode for Diamond-Like Carbon Deposition - Part 1: Mass Spectroscopy", **2008**.
- [159] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacoba, "The influence of hydrocarbon source gas on the film properties - Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films", *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 3988–3996.
- [160] M. J. Vasile, G. Smolinsky, "The chemistry of radiofrequency discharges: Acetylene and mixtures of acetylene with helium, argon and xenon", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **1977**, 24, 11–23.
- [161] W. Jacob, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films", *Thin Solid Films*, **1998**, 326, 1–42.
- [162] M. Mayer, A. von Keudell, V. Rohde, P. Coad, "Mechanism of Hydrocarbon Layer Formation in Remote Areas of Fusion Devices", *EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, **2003**.
- [163] A. von Keudell, M. Meier, C. Hopf, "Growth mechanism of amorphous hydrogenated carbon", *Diamond and Related Materials*, **2002**, 11, 969–975.
- [164] H. F. Winters, J. W. Coburn, "Surface science aspects of etching reactions", *Surface Science Reports*, **1992**, 14, 162–269.
- [165] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy et al., "Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source", *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 2797.
- [166] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckstein, "Subplantation model for film growth from hyperthermal species", *Physical Review Letter B, Condensed matter*, **1990**, 41, 10468–10480.
- [167] J. C. Angus, Y. Wang, "Diamondlike Hydrocarbon and Carbon Films", Castelveccchio Pascoli, Italien, **1990**.
- [168] N. Mutsukura, S. Tomita, Y. Mizuma, "The mechanical properties of hydrogenated hard carbon films", *Thin Solid Films*, **1992**, 214, 58–62.
- [169] A.-Y. Wang, K.-R. Lee, J.-P. Ahn, J. H. Han, "Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique", *Carbon*, **2006**, 44, 1826–1832.
- [170] W. Dai, G. Wu, A. Wang, "Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy", *Diamond and Related Materials*, **2010**, 19, 1307–1315.
- [171] X. Li, K.-R. Lee, A. Wang, "Chemical Bond Structure of Metal-Incorporated Carbon System", *Jnl of Comp & Theo Nano*, **2013**, 10, 1688–1692.
- [172] L. Sun, P. Guo, X. Li, A. Wang, "Comparative study on structure and wetting properties of diamond-like carbon films by W and Cu doping", *Diamond and Related Materials*, **2017**, 73, 278–284.
- [173] W. Dai, P. Ke, A. Wang, "Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique", *Vacuum*, **2011**, 85, 792–797.
- [174] Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang, WeiTe Wu, "Catalysis effect of metal doping on wear properties of diamond-like carbon films deposited by a cathodic-arc activated deposition process", *Thin Solid Films*, **2002**, 420-421, 241–247.
- [175] C. W. Zou, H. J. Wang, L. Feng, S. W. Xue, "Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings", *Applied Surface Science*, **2013**, 286, 137–141.

- [176] H.-S. Zhang, J. L. Endrino, A. Anders, "Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver", *Applied Surface Science*, **2008**, 255, 2551–2556.
- [177] M. Jelinek, J. Zemek, M. Vandrovčova, L. Bacakova, T. Kocourek et al., "Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers", *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, **2016**, 58, 1217–1224.
- [178] Y. M. Foong, A.T.T. Koh, S. R. Lim, D.H.C. Chua, H. Y. Ng, "Properties of laser fabricated nano-structured Cu/diamond-like carbon composite", *J. Mater. Res.*, **2011**, 26, 2761–2771.
- [179] J.-M. Ting, W.-y. Wu, "Reactive sputter deposition of metal containing hydrogenated amorphous carbon coatings exhibiting self-assembled alternating nanolayers", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 231, 2–5.
- [180] N. Dwivedi, S. Kumar, H. K. Malik, C. Sreekumar, S. Dayal et al., "Investigation of properties of Cu containing DLC films produced by PECVD process", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2012**, 73, 308–316.
- [181] A. S. Chaus, T. N. Fedosenko, A. V. Rogachev, L. Čaplovič, "Surface, microstructure and optical properties of copper-doped diamond-like carbon coating deposited in pulsed cathodic arc plasma", *Diamond and Related Materials*, **2014**, 42, 64–70.
- [182] T. Ghodselahi, M. A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baradaran, A. Karimi et al., "Co-deposition process of RF-Sputtering and RF-PECVD of copper/carbon nanocomposite films", *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202, 2731–2736.
- [183] F. L. Wang, J. C. Jiang, E. I. Meletis, "Self-assembled Co nanorods in diamond-like carbon thin films synthesized by plasma-assisted magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 2423.
- [184] S.-Y. Chen, K.-L. Ou, W.-C. Huang, K.-T. Chu, S.-F. Ou, "Phase transformation of diamond-like carbon/silver composite films by sputtering deposition", *Ceramics International*, **2013**, 39, 2575–2580.
- [185] W. Dai, P. Ke, A. Wang, "Influence of bias voltage on microstructure and properties of Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid ion beam system", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 229, 217–221.
- [186] A. Pardo, J. G. Buijnsters, J. L. Endrino, C. Gómez-Aleixandre, G. Abrasonis et al., "Effect of the metal concentration on the structural, mechanical and tribological properties of self-organized a-C:Cu hard nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, **2013**, 280, 791–798.
- [187] C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, E. Bertran, C. Canal et al., "Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, **2004**, 177-178, 409–414.
- [188] A. Amanov, T. Watabe, R. Tsuboi, S. Sasaki, "Fretting wear and fracture behaviors of Cr-doped and non-doped DLC films deposited on Ti–6Al–4V alloy by unbalanced magnetron sputtering", *Tribology International*, **2013**, 62, 49–57.
- [189] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, R. Ohr, D. Chu, J. Robertson, "Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology", *Diamond and Related Materials*, **2004**, 13, 1416–1421.
- [190] K. M. Krishna, M. Umeno, Y. Nukaya, T. Soga, T. Jimbo, "Photovoltaic and spectral photore-sponse characteristics of n-C/p-C solar cell on a p-silicon substrate", *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 1472.
- [191] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", 2. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2005**.

- [192] D. M. Mattox, "The Low Pressure Plasma Processing Environment", 157–193.
- [193] A. A. Fridman, "Plasma chemistry", Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2008**.
- [194] V. A. Godyak, R. B. Piejak, B. M. Alexandrovich, "Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1992**, *1*, 36–58.
- [195] M. Reinicke, "Investigation of physical and chemical interactions during etching of silicon in dual frequency capacitively coupled HBr/NF₃ gas discharges", *Dissertation*, TU Dresden, **2009**.
- [196] G. M. McCracken, "The behaviour of surfaces under ion bombardment", *Rep. Prog. Phys.*, **1975**, *38*, 241–327.
- [197] R. Behrisch in *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, Vol. 35 (Hrsg.: S. Flügge, F. Trendelenburg, F. Hund), Springer, Berlin, Heidelberg, **1964**.
- [198] W. Möller, "Fundamentals of Ion-Surface Interaction - Short Resume", TU Dresden.
- [199] P. Costa, Sousa Lobo, José Manuel, "Modeling and comparison of dissolution profiles", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2001**, *13*, 123–133.
- [200] H. Mehrer, "Diffusion in solids - Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes ; with 27 tables", Springer, Berlin [u.a.], **2007**.
- [201] S. Lischer, E. Körner, D. J. Balazs, D. Shen, P. Wick et al., "Antibacterial burst-release from minimal Ag-containing plasma polymer coatings", *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, **2011**, *8*, 1019–1030.
- [202] J. C. Wataha, S. K. Nelson, P. E. Lockwood, "Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein", *Dental Materials*, **2001**, *17*, 409–414.
- [203] M. Mosharraf, C. Nyström, "The effect of particle size and shape on the surface specific dissolution rate of micro-sized practically insoluble drugs", *International Journal of Pharmaceutics*, **1995**, *122*, 35–47.
- [204] J. H. Gross, "Massenspektrometrie", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [205] L. Reimer, G. Pfefferkorn, "Raster-Elektronenmikroskopie", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1977**.
- [206] F. Eggert, "Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse - Mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop ; ein Handbuch für die Praxis", Books on Demand, Norderstedt, **2005**.
- [207] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, "Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler", *Kristallographie*, **2013**.
- [208] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, **1992**, *7*, 1564.1583.
- [209] C. Heinrich, A. M. Waas, A. S. Wineman, "Determination of material properties using nanoindentation and multiple indenter tips", *International Journal of Solids and Structures*, **2009**, *46*, 364–376.
- [210] MTS Systems Corporation, "TestWorks 4 Software for Nanoindentation Systems Manual", 16. Aufl., **2002**.
- [211] T.-H. Fang, S.-R. Jian, D.-S. Chuu, "Nanomechanical properties of lead zirconate titanate thin films by nanoindentation", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2003**, *15*, 5253–5259.
- [212] R. Saha, W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation", *Acta Materialia*, **2002**, *50*, 23–38.
- [213] H. R. Chamani, M. R. Ayatollahi, "The effect of Berkovich tip orientations on friction coefficient in nanoscratch testing of metals", *Tribology International*, **2016**, *103*, 25–36.

- [214] S. W. Youn, C. G. Kang, "A study of nanoscratch experiments of the silicon and borosilicate in air", *Materials Science and Engineering: A*, **2004**, 384, 275–283.
- [215] D. Mulliah, D. Christopher, S. D. Kenny, R. Smith, "Nanoscratching of silver () with a diamond tip", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2003**, 202, 294–299.
- [216] J. Valli, "A review of adhesion test methods for thin hard coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1986**, 4, 3007.
- [217] S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. R. Pace, A. Leyland, "Scratch adhesion testing of hard, wear-resistant coatings", *Plasma surface Engineering*, **1989**, 2, 1227–1235.
- [218] P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann, "Adhesion testing by the scratch test method - The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load", *Thin Solid Films*, **1987**, 154, 333–349.
- [219] C. Shi, H. Zhao, H. Huang, S. Wan, Z. Ma et al., "Effects of probe tilt on nanoscratch results - An investigation by finite element analysis", *Tribology International*, **2013**, 60, 64–69.
- [220] Chr. Zbinden, "New method of micro-estimation of the Cu ion.", *Bulletin de la Societe de chimie biologique*, **1931**, 13, 35–40.
- [221] R. D. DeMars, I. Shain, "Anodic Stripping Voltammetry Using the Hanging Mercury Drop Electrode", *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 1825–1827.
- [222] G. Mamantov, P. Papoff, P. Delahay, "Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Electrodes—Potential-step and Current-step Methods", *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4034–4040.
- [223] G. C. Barker, I. L. Jenkins, "Square-wave polarography", *Analyst*, **1952**, 77, 685.
- [224] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, "Square wave voltammetry", *Anal. Chem.*, **2002**, 57, 101–110.
- [225] E. J. Zachowski, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, "The analytical application of square-wave voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, **1986**, 183, 47–57.
- [226] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1805**, 95, 65–87.
- [227] P. G. de Gennes, "Wetting - Statics and dynamics", *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, 827–863.
- [228] A. Kopczynska, G. W. Ehrenstein, "Oberflächenspannung von Kunststoffen", *Skript*, FAU Erlangen-Nürnberg.
- [229] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem.*, **1936**, 28, 988–994.
- [230] A. B. D. Cassie, S. Baxter, "Wettability of porous surfaces", *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 546.
- [231] L. Ward, F. Junge, A. Lampka, M. Dobberty, C. Mewes et al., "The Effect of Bias Voltage and Gas Pressure on the Structure, Adhesion and Wear Behavior of Diamond Like Carbon (DLC) Coatings With Si Interlayers", *Coatings*, **2014**, 4, 214–230.
- [232] L. F. Bonetti, G. Capote, L. V. Santos, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, "Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer", *Thin Solid Films*, **2006**, 515, 375–379.
- [233] C.-C. Chou, Y.-Y. Wu, J.-W. Lee, C.-H. Yeh, J.-C. Huang, "Characterization and haemocompatibility of fluorinated DLC and Si interlayer on Ti6Al4V", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 231, 418–422.

- [234] F. Cemin, L. T. Bim, C. M. Menezes, M.E.H. Maia da Costa, I.J.R. Baumvol et al., "The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD", *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 283, 115–121.
- [235] F. Cemin, L. T. Bim, L. M. Leidens, M. Morales, I. J. R. Baumvol et al., "Identification of the Chemical Bonding Prompting Adhesion of a-C:H Thin Films on Ferrous Alloy Intermediated by a SiCx:H Buffer Layer", *ACS applied materials & interfaces*, **2015**, 7, 15909–15917.
- [236] F. Cemin, C. D. Boeira, C. A. Figueroa, "On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel", *Tribology International*, **2016**, 94, 464–469.
- [237] G. Capote, L. F. Bonetti, L. V. Santos, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, "Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 4011–4017.
- [238] C.-C. Chou, J.-S. Lin, R. Wu, "Microstructures and mechanical properties of an a-C - N film as the interlayer and the outmost layer of a DLC-deposited Ti bio-alloy", *Ceramics International*, **2017**.
- [239] D. Choudhury, J. Lackner, R. A. Fleming, J. Goss, J. Chen et al., "Diamond-like carbon coatings with zirconium-containing interlayers for orthopedic implants", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **2017**, 68, 51–61.
- [240] F. Shahsavari, M. Ehteshamzadeh, M. R. Naimi-Jamal, A. Irannejad, "Nanoindentation and nanoscratch behaviors of DLC films growth on different thickness of Cr nanolayers", *Diamond and Related Materials*, **2016**, 70, 76–82.
- [241] A. Fayer, O. Glozman, A. Hoffman, "Deposition of continuous and well adhering diamond films on steel", *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2299–2301.
- [242] A. Laikhtman, L. Rapoport, V. Perfilov, A. Moshkovich, R. Akhvlediani et al., "Tribological and Adhesion Properties of CVD Diamond Films Grown on Steel with a Cr-N Interlayer", 157–161.
- [243] M. Weber, "Einsatz von Rockwell-, Ritz- und Impact-Tests für die Entwicklung neuer Schichtsysteme", Dresden, **2015**.
- [244] O. Glozman, A. Hoffman, "Adhesion improvement of diamond films on steel substrates using chromium nitride interlayers", *Diamond and Related Materials*, **1997**, 6, 796–801.
- [245] P. Stepan, T. Milan, B. Jirina, P. Jarmila, "Immune markers in oral discomfort patients before and after elimination of oral galvanism", *Neuro endocrinology letters*, **2013**, 34, 802–808.
- [246] T. P. Chaturvedi, "An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys)", *Indian J Dent Res*, **2009**, 20, 91.
- [247] J. Prochazkova, S. Podzimek, M. Tomka, H. Kucerova, M. Mihaljevic et al., "Metal alloys in the oral cavity as a cause of oral discomfort in sensitive patients", *Neuro endocrinology letters*, **2006**, 27 Suppl 1, 53–58.
- [248] G. Ma, S. Gong, G. Lin, L. Zhang, G. Sun, "A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation", *Applied Surface Science*, **2012**, 258, 3045–3050.
- [249] J. P. T. Zehnder, "Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD", *Surface and Coatings Technology*, **2000**, 133-134, 138–144.
- [250] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters on film composition", *Thin Solid Films*, **1983**, 105, 353–366.
- [251] S. Berg, T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, **2005**, 476, 215–230.

- [252] T. Schmidtová, P. Souček, P. Vašina, J. Schäfer, "Study of hybrid PVD–PECVD process of Ti sputtering in argon and acetylene", *Surface and Coatings Technology*, **2011**, 205, S299–S302.
- [253] T. Schmidtová, P. Souček, V. Kudrle, P. Vašina, "Non-monotonous evolution of hybrid PVD–PECVD process characteristics on hydrocarbon supply", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 232, 283–289.
- [254] S. Kadlec, J. Musil, H. Vyskocil, "Hysteresis effect in reactive sputtering - A problem of system stability", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1986**, 19, L187–L190.
- [255] J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Poulek, "Reactive deposition of hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, **1989**, 39–40, 301–314.
- [256] T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig, "Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes", *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 164106.
- [257] X. Jiang, F.-C. Yang, J.-W. Lee, C.-L. Chang, "Effect of an optical emission spectrometer feedback-controlled method on the characterizations of nc-TiC/a-C - H coated by high power impulse magnetron sputtering", *Diamond and Related Materials*, **2017**, 73, 19–24.
- [258] Y. Huang, F. ZHANG, K. HWANG, W. NIX, G. PHARR et al., "A model of size effects in nano-indentation", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **2006**, 54, 1668–1686.
- [259] H. Holleck, "Material selection for hard coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1986**, 4, 2661.
- [260] D. L. Smith, "Thin-film deposition - Principles and practice", McGraw-Hill, Boston, Mass., **1995**.
- [261] F. Ahmed, K. Bayerlein, S. M. Rosiwal, M. Göken, K. Durst, "Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate - Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling", *Acta Materialia*, **2011**, 59, 5422–5433.
- [262] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid Films*, **1989**, 5–31.
- [263] E. Lewin, E. Olsson, B. André, T. Joelsson, Å. Öberg et al., "Industrialisation Study of Nanocomposite nc-TiC/a-C Coatings for Electrical Contact Applications", *Plasma Processes Polym.*, **2009**, 6, S928–S934.
- [264] W. Gulbiński, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz et al., "Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C - H thin films deposited by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, **2005**, 239, 302–310.
- [265] M. Samuelsson, K. Sarakinos, H. Högberg, E. Lewin, U. Jansson et al., "Growth of Ti-C nanocomposite films by reactive high power impulse magnetron sputtering under industrial conditions", *Surface and Coatings Technology*, **2012**, 206, 2396–2402.
- [266] S. Vepřek, "The search for novel, superhard materials", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1999**, 17, 2401.
- [267] Y. PEI, D. GALVAN, J. DEHOSSON, "Nanostructure and properties of TiC/a-C - H composite coatings", *Acta Materialia*, **2005**, 53, 4505–4521.
- [268] M. J. Donachie, "Titanium - A technical guide", 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, **2000**.
- [269] M. Audronis, F. Zimone, "Advanced Reactive Sputtering Process Control Technology and Systems".
- [270] J. Musil, P. Baroch, H. Pol?kov, J. Vl?ek, K.H. Nam et al., "Magnetron with gas injection through hollow cathodes machined in sputtered target", *Surface and Coatings Technology*, **2001**, 148, 296–304.

- [271] K. Bewilogua, C.V. Cooper, J. Schroder, R. Wittorfa, C. Spechta et al., "Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings", *Surface and Coatings Technology*, **2000**, 127, 224–232.
- [272] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, **1918**, 98–100.
- [273] D. Beegan, S. Chowdhury, M. T. Laugier, "Comparison between nanoindentation and scratch test hardness (scratch hardness) values of copper thin films on oxidised silicon substrates", *Surface and Coatings Technology*, **2007**, 201, 5804–5808.
- [274] E. Tomasella, C. Meunier, S. Mikhailov, "a-C - H thin films deposited by radio-frequency plasma: influence of gas composition on structure, optical properties and stress levels", *Surface and Coatings Technology*, **2001**, 141, 286–296.
- [275] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi, Y. Koga, "Mechanical and tribological properties of Ar incorporated diamond-like carbon films", *Thin Solid Films*, **2002**, 416, 145–152.
- [276] B. B. Sahu, J. G. Han, M. Hori, K. Takeda, "Langmuir probe and optical emission spectroscopy studies in magnetron sputtering plasmas for Al-doped ZnO film deposition", *Journal of Applied Physics*, **2015**, 117, 23301.
- [277] A. G. Shenstone, "The First Spectrum of Copper (Cu I)", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1948**, 241, 297–322.
- [278] G. Norlén, "Wavelengths and Energy Levels of Ar I and Ar II based on New Interferometric Measurements in the Region 3 400–9 800 Å", *Phys. Scr.*, **1973**, 8, 249–268.
- [279] "Werkstoffkunde", 10. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [280] P. Guo, L. Sun, X. Li, S. Xu, P. Ke et al., "Structural properties and surface wettability of Cu-containing diamond-like carbon films prepared by a hybrid linear ion beam deposition technique", *Thin Solid Films*, **2015**, 584, 289–293.
- [281] R. G. Toro, P. Calandra, B. Cortese, T. de Caro, M. Brucale et al., "Argon and hydrogen plasma influence on the protective properties of diamond-like carbon films as barrier coating", *Surfaces and Interfaces*, **2017**, 6, 60–71.
- [282] H. Tashiro, M. Nakaya, A. Hotta, "Enhancement of the gas barrier property of polymers by DLC coating with organosilane interlayer", *Diamond and Related Materials*, **2013**, 35, 7–13.
- [283] L. Joska, J. Fojt, "The effect of porosity on barrier properties of DLC layers for dental implants", *Applied Surface Science*, **2012**, 262, 234–239.
- [284] I. V. Branzoi, M. Iordoc, F. Branzoi, R. Vasilescu-Mirea, G. Sbarcea, "Influence of diamond-like carbon coating on the corrosion resistance of the NITINOL shape memory alloy", *Surface and Interface Analysis*, **2010**, 42, 502–509.
- [285] B. J. Jones, A. Mahendran, A. W. Anson, A. J. Reynolds, R. Bulpett et al., "Diamond-like carbon coating of alternative metal alloys for medical and surgical applications", *Diamond and Related Materials*, **2010**, 19, 685–689.
- [286] K. Ozeki, I. Nagashima, Y. Ohgoe, K. K. Hirakuri, H. Mukaibayashi et al., "Gas barrier properties of diamond-like carbon films coated on PTFE", *Applied Surface Science*, **2009**, 255, 7286–7290.
- [287] V.K. Liechtenstein, T. M. Ivkova, A. V. Spitsyn, E. D. Olshanski, "A study of very thin DLC foils as a gas barrier", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **2008**, 590, 171–175.
- [288] J. A. McLaughlin, P. D. Maguire, "Advances on the use of carbon based materials at the biological and surface interface for applications in medical implants", *Diamond and Related Materials*, **2008**, 17, 873–877.

- [289] C.-C. Chen, F. C.-N. Hong, "Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles", *Applied Surface Science*, **2005**, 242, 261–269.
- [290] S. Dub, Y. Pauleau, F. Thiéry, "Mechanical properties of nanostructured copper-hydrogenated amorphous carbon composite films studied by nanoindentation", *Surface and Coatings Technology*, **2004**, 180-181, 551–555.
- [291] J. T. Harnack, C. Benndorf, "The deposition of Ag-C :H films: a tool to understand the role of carbide-forming metals in the Me-C :H deposition process", *Materials Science and Engineering: A140*, **1991**, 764–769.
- [292] Meskinis, A. Siegis, A. Vasilaiuskas, K. Slapikas, T. Tamulevicius et al., "Optical properties of diamond like carbon films containing copper, grown by high power pulsed magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering - Structure and composition effects", *Thin Solid Films*, **2015**, 581, 48–53.
- [293] Y. Pauleau, F. Thiery, P.B. Barna, F. Misjak, A. Kovacs et al., "Nanostructured copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-assisted deposition process from acetylene-argon gas mixtures", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2004**, 6, 140–149.
- [294] J. H. Hsieh, T. H. Yeh, C. Li, S. Y. Chang, C. H. Chiu et al., "Mechanical properties and antibacterial behaviors of TaN–(Ag,Cu) nanocomposite thin films after annealing", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 228, S116–S119.
- [295] Q. Chen, M. Zhou, Y. Fu, J. Weng, Y. Zhang et al., "Magnetron sputtering synthesis silver and organic PEO nanocomposite", *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202, 5576–5578.
- [296] H. W. Choi, R. H. Dauskardt, S.-C. Lee, K.-R. Lee, K. H. Oh, "Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption", *Diamond and Related Materials*, **2008**, 17, 252–257.
- [297] B. Despax, P. Raynaud, "Deposition of “Polysiloxane” Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge", *Plasma Process. Polym.*, **2007**, 4, 127–134.
- [298] M. L. Morrison, R. A. Buchanan, P. K. Liaw, C. J. Berry, R. L. Brigmon et al., "Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films", *Diamond and Related Materials*, **2006**, 15, 138–146.
- [299] P. Gupta, V. Singh, E. I. Meletis, "Tribological behavior of plasma-enhanced CVD a-C - H films. Part I: effect of processing parameters", *Tribology International*, **2004**, 37, 1019–1029.
- [300] K. Teii, "Structure changes in a-C - H films in inductive CH₄/Ar plasma deposition", *Thin Solid Films*, **1998**, 333, 103–107.
- [301] L.K. Cheah, X. Shi, B.K. Tay, E. Liu, "Modification of tetrahedral amorphous carbon film by concurrent Ar ion bombardment during deposition", *Surface and Coatings Technology*, **1998**, 105, 91–96.
- [302] T. Y. Tsui, W. C. Oliver, G. M. Pharr, "Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation - Part I. Experimental studies in an aluminum alloy", *J. Mater. Res.*, **1996**, 11, 752–759.
- [303] M. Ouchabane, C. Dublanche-Tixier, D. Dergham, "Nanoindentation data analysis of loading curve performed on DLC thin films - Effect of residual stress on the elasto-plastic properties", *Journal of Applied Physics*, **2017**, 122, 175103.
- [304] Z.-H. Xu, X. Li, "Influence of equi-biaxial residual stress on unloading behaviour of nanoindentation", *Acta Materialia*, **2005**, 53, 1913–1919.
- [305] J. G. Swadener, B. Taljat, G. M. Pharr, "Measurement of residual stress by load and depth sensing indentation with spherical indenters", *J. Mater. Res.*, **2001**, 16, 2091–2102.

- [306] K. Sun, J. Shi, L. Ma, "Atomistic Insights into the Effects of Residual Stress during Nanoindentation", *Crystals*, **2017**, 7, 240.
- [307] C. Díaz, M. C. Cortizo, P. L. Schilardi, S. G. G. d. Saravia, M. A. F. L. d. Mele, "Influence of the nano-micro structure of the surface on bacterial adhesion", *Mat. Res.*, **2007**, 10, 11–14.
- [308] L. A. Thomson, F. C. Law, N. R. Uijt, J. Franks, "Biocompatibility of diamond-like carbon coating", *Biomaterials*, **1991**, 12, 37–40.
- [309] L. Tang, C. Tsai, W. W. Gerberich, L. Kruckebein, D. R. Kania, "Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond", *Biomaterials*, **1995**, 16, 483–488.
- [310] M. Fryda, K. Taube, C.-P. Klages, "Nanometer indentation measurements on metal-containing amorphous hydrogenated carbon films (Me-C : H)", *Vacuum*, **1990**, 41, 1291–1293.
- [311] M. Allen, B. Myer, N. Rushton, "In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications", *Journal of Biomedical Materials Research*, **2001**, 58, 319–328.
- [312] S. Linder, W. Pinkowskic, M. Aepfelbacher, "Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamond-like carbon coated surface", *Biomaterials*, **2002**, 23, 767–773.
- [313] M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, K. G. Parker, T. L. Parker, "Protein adsorption and platelet attachment and activation, on TiN, TiC, and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications", *Journal of Biomedical Materials Research*, **2000**, 52, 413–421.
- [314] K. Gutensohn, C. Beythien, J. Bau, T. Fenner, P. Grewe et al., "In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents: Reduction of Metal Ion Release, Platelet Activation, and Thrombogenicity", *Thrombosis Research*, **2000**, 99, 577–585.
- [315] E. Salgueiredo, M. Vila, M. A. Silva, M. A. Lopes, J. D. Santos et al., "Biocompatibility evaluation of DLC-coated Si₃N₄ substrates for biomedical applications", *Diamond and Related Materials*, **2008**, 17, 878–881.
- [316] S. C.H. Kwok, J. Wang, P. K. Chu, "Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films", *Diamond and Related Materials*, **2005**, 14, 78–85.
- [317] P. Yang, N. Huang, Y. X. Leng, Z. Q. Yao, H. F. Zhou et al., "Wettability and biocompatibility of nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon films: Effect of nitrogen", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2006**, 242, 22–25.
- [318] W. J. Ma, A. J. Ruys, R. S. Mason, P. J. Martin, A. Bendavid et al., "DLC coatings: Effects of physical and chemical properties on biological response", *Biomaterials*, **2007**, 28, 1620–1628.
- [319] Q. Zhao, Y. Liu, C. Wang, S. Wang, "Bacterial adhesion on silicon-doped diamond-like carbon films", *Diamond and Related Materials*, **2007**, 16, 1682–1687.
- [320] S. Logothetidis, "Haemocompatibility of carbon based thin films", *Diamond and Related Materials*, **2007**, 16, 1847–1857.
- [321] M. Jelínek, K. Smetana, T. Kocourek, B. Dvořánková, J. Zemek et al., "Biocompatibility and sp³/sp² ratio of laser created DLC films", *Materials Science and Engineering: B*, **2010**, 169, 89–93.
- [322] C. Wei, W.-J. Pan, M.-S. Hung, "The effects of substrate roughness and associated surface properties on the biocompatibility of diamond-like carbon films", *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 224, 8–17.
- [323] L. Tang, Thevenot, W. Hu, "Surface Chemistry Influences Implant Biocompatibility", *CTMC*, **2008**, 8, 270–280.
- [324] D. E. Alexander, "Environmental Geology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.

- [325] B. Finke, M. Polak, F. Hempel, H. Rebl, C. Zietz et al., "Antimicrobial Potential of Copper-Containing Titanium Surfaces Generated by Ion Implantation and Dual High Power Impulse Magnetron Sputtering", *Adv. Eng. Mater.*, **2012**, 14, B224-B230.
- [326] C. Zietz, A. Fritsche, B. Finke, V. Stranak, M. Haenle et al., "Analysis of the release characteristics of cu-treated antimicrobial implant surfaces using atomic absorption spectrometry", *Bioinorganic chemistry and applications*, **2012**, 2012, 850390.
- [327] H. Shintani, A. Sakudo, P. Burke, G. McDonnell, "Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action", *Experimental and therapeutic medicine*, **2010**, 1, 731–738.
- [328] S. Lerouge, A. C. Fozza, M. R. Wertheimer, R. Marchand, L'H. Yahia, "Sterilization by Low-Pressure Plasma: The Role of Vacuum-Ultraviolet Radiation", *Plasmas and Polymers*, **2000**, 5, 31–46.
- [329] D. Y. Yun, W. S. Choi, Y. S. Park, B. Hong, "Effect of H₂ and O₂ plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film", *Applied Surface Science*, **2008**, 254, 7925–7928.

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Wienecke für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit unter ihrer Leitung am Institut für Oberflächen- und Dünnschichttechnik durchführen zu können. Ein weiterer großer Dank geht an Herrn Prof. Behrend und Frau Prof. Warkentin für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die anregenden Diskussionen der Ergebnisse. Bedanken möchte ich mich auch für die zahlreichen interessanten Debatten und Ideen, die maßgeblich zur Qualität dieser Dissertation beigetragen haben.

Ein weiterer großer Dank gilt Herrn Dr. Heeg für die stets offenen Ohren für Fragen und Zeit für technische und physikalische Hilfestellungen während der Erstellung dieser Arbeit. Die enge fachliche Zusammenarbeit war eine große Bereicherung für mich.

Ein Dank geht ebenfalls an Herrn Volker Weißmann für die Durchführung der Kontaktwinkelmessungen, an Herrn Prof. Malorny für die Unterstützung bei den XRD-Messungen und an Herrn Dr. Specht für die Unterstützung am AFM. Frau Möller möchte ich für das Präparieren der Substrate danken.

Nicht vergessen möchte ich natürlich alle anderen nicht namentlich genannten Mitarbeiter des Instituts für Oberflächen- und Dünnschichttechnik der Hochschule Wismar. Danke für die schöne Zeit und die inspirierenden Gespräche.

Zuletzt danke ich von ganzem Herzen meiner Frau Kadidja, die mir bei allen privaten Herausforderungen in dieser Zeit unterstützend zur Seite stand. Deine grenzenlose Geduld und dein emotionaler Rückhalt waren stets eine große Motivation. Ich weiß nicht, ob ich ohne dich die Kraft und den Mut gefunden hätte, diesen Weg zu gehen.

Stefan Nißen

Wismar, April 2018

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Zitate oder Gedanken, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Veröffentlichungen entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Stefan Nißen

Wismar, 28.03.2018